

SÉRIE A, N° 3025

N° D'ORDRE :

3897

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

OPHÉLIE VARTAPETIAN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GERMANIUM ET DE QUELQUES ACIDES α -ALCOOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. JOB.....	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
ALLARD....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

SÉRIE A, N° 3025

N° D'ORDRE :

3897

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

OPHÉLIE VARTAPETIAN

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GERMANIUM ET DE QUELQUES ACIDES α -ALCOOLS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 juin 1957 devant la Commission d'examen.

MM. JOB.....	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN.....	} <i>Examineurs.</i>
ALLARD.....	



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1958

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	JUNG	T	Pétrographie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
JOB	T	Chimie générale.	VASSY		Physique de l'atmosphère
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DESTOUCHES		Théories physiques.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	HOCART	T	Minéralogie.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
PLANTEFOL	T	Botanique.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la Physique.
WYART	T	Minéralogie.	CHOPARD	T	Physiologie végétale.
TEISSIER	T	Zoologie.	MALAYARD	T	Aviation.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	DUGÉ	T	Statistiques mathématiques.
H. CAULAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GELOSO		Chimie (S.P.C.N.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FAVARD	T	Mécanique générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHADEFAUD		Botanique.
P. DRACH	T	Zoologie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
KASTLER	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
EPHROSSI	T	Génétique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	FRANCON		Physique (M.P.C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNOLF	T	Optique appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
MAX MORAND	T	Physique.	PIROT	T	Calcul des probabilités.
SOLEILLET	T	Physique.	E. ROCH		Géologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SCHATZMANN		Astrophysique
DANJON	T	Astronomie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	ZAMANSKY	T	Mathém. générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LENNUIER		Physique (P.C.B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	RIZET		Génétique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT		Théorie physique.
GALLIEN	T	Embryologie.	DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).
EICHBOEN	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOUCHAY		Chimie (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).	AIGRAIN		Physique (P.C.B.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	BRUSSET		Chimie (P.C.B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY		Physique théorique.
ACDUBERT	T	Electrochimie.	LENOHMANT		Physiologie.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	PIAUX		Chimie (P.C.B.).
THIRY	T	Mécanique appliquée.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LEDERER		Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^{me} DUBREIL-JACQUINOT		
CAIGNARD	T	Géophysique appliquée.	TIN		Mathématiques,
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} LELONG - FERRAND		Mathématiques (E.N.S.).
			BELLAIR		Géologie (S.P.C.N.).
			COTTE		Physique (M.P.C.).
			J. DUBOIS	T	Chimie.
			LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).
			LE ROLLAND		Mécanique des fluides.
			MICHEL		Chimie (P.C.B.).

A LA MÉMOIRE DE ARAKEL TCHAKIRIAN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. JOB

En témoignage de ma vive gratitude

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551513_0048

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie C de la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur Job.

Je veux lui exprimer ici ma profonde gratitude pour les idées fructueuses et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail, pour la confiance qu'il a bien voulu me témoigner et pour l'hospitalité bienveillante dont j'ai bénéficié dans son laboratoire.

J'adresse mon souvenir ému et reconnaissant à la mémoire de M. A. Tchakirian, dont la mort m'a privée du guide clairvoyant et sûr qu'il fut à mes débuts dans la recherche, et auquel je dois l'idée de ce travail.

Mlle J. Brigando et M. P. Souchay ont bien voulu me faire profiter de leurs connaissances et conseils judicieux. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je remercie également tous les chercheurs du Laboratoire dont le concours amical ne m'a jamais manqué.

Enfin le Centre National de la Recherche Scientifique m'a accordé une bourse pour mener à bien ce travail. J'adresse à cet organisme mes plus vifs remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES DU GERMANIUM ET DE QUELQUES ACIDES α -ALCOOLS

Par OPHÉLIE VARTAPETIAN

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier. — Méthodes générales d'étude.

Chapitre II. — Combinaison de l'acide tartrique et du bioxyde de germanium.

Chapitre III. — Domaine d'existence de l'ion germanitartrique.
Mesure de sa stabilité.

Chapitre IV. — Complexes de l'oxyde de germanium et de quelques acides α -monoalcools :

Acide lactique.
Acide mandélique.
Acide malique.

Chapitre V. — Conclusion.

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

Les corps organiques à fonctions hydroxyles multiples, dont deux au moins en position α , ont la propriété de complexer de nombreux hydroxydes métalliques et métalloïdiques.

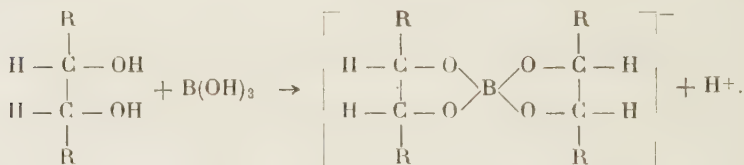
Darmois (1) a proposé une classification de ces composés qu'il dénomme complexes de Biot-Gernez et qui renferment :

- 1° un oxyde analogue à B_2O_3 (Sb_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , etc.);
- 2° un acide-alcool analogue à l'acide tartrique (acides malique, phényloxyacétique, etc.) ou même un polyalcool ou un polyphénol avec les deux OH voisins.

C'est le plus souvent par des méthodes physico-chimiques que ces composés ont pu être mis en évidence dans les solutions aqueuses.

Ainsi, les complexes dérivés de l'acide borique (Biot, 1835) et de l'acide molybdique (Gernez, 1887) se manifestent par un accroissement notable de la conductibilité électrique, de l'activité des ions H^+ , et du pouvoir rotatoire (dans le cas où le corps est actif sur la lumière polarisée).

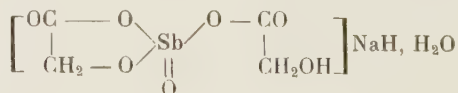
Il ressort de l'analyse des nombreux travaux (11), (12), (13), (14), (15), (16), (17) relatifs à la structure de ces composés, qu'il s'agit de molécules complexes cycliques (chélates), à noyau pentagonal faisant intervenir deux hydroxyles, situés en position favorable pour complexer l'acide minéral d'après le schéma suivant, pour l'acide borique par exemple (2) :



L'accroissement de conductibilité électrique de la solution, dû à la formation d'un acide fort polyol-borique a été utilisé par Böeseken (3) et d'autres chercheurs pour étudier la structure des chélates, des diols et autres composés polyhydroxylés.

Pour les complexes dérivés de l'acide antimonieux (émétiques) on a proposé des structures analogues.

L'émétique glycolique s'écrirait, selon Duquénnois (4) :



et selon Rosenheim (5) :



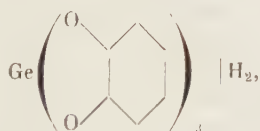
Parmi cette classe de composés, signalons encore les complexes d'As, de Bi, de Sn et de nombreux autres métaux tels que Cu (33), (46), Ni (34), Cr, Fe (35), Mn, Co, Al (36), Ga, V, etc., étudiés par les méthodes les plus diverses.

En ce qui concerne le germanium fort peu étudié, et analogue aux éléments voisins de la classification périodique (Ga, As, Sn), A. Tchakirian (6) a montré que son bioxyde GeO_2 est susceptible de se combiner aux corps organiques à fonctions hydroxyles multiples. Ainsi, il a identifié le complexe germanium^{IV}-trioxalique dans lequel les ions Ge^{4+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont partiellement dissimulés à leurs réactifs ordinaires, et dont il a isolé les sels de quinine et de strychnine (7).

La résolution partielle de l'ion trioxalato-germanique en inverses optiques a été effectuée, récemment par des chercheurs américains (8).

Il a été observé encore, un fort accroissement d'acidité des solutions de GeO_2 sous l'influence de composés organiques à fonctions alcooliques multiples tels que glucose, glycérine et en particulier mannitol (9). La liqueur donne, dans ce dernier cas, les réactions d'un acide fort mannitodigermanique auquel A. Tchakirian attribue la formule $[\text{Ge}_2\text{O}_3(\text{M})_n] \cdot \text{H}_2\text{O}$, M désignant le mannitol et n un coefficient au moins égal à 2.

Plus récemment P. Bévillard a identifié deux séries de complexes de bioxyde de germanium et des orthodiphénols (10) : les acides triphénol-germaniques :



et les germanidiphénols neutres.

Dans le présent travail, j'ai essayé d'apporter une nouvelle contribution à l'étude des acides organo-germaniques. Je me suis proposé d'étudier, par différentes méthodes, quelques complexes du germanium tétravalent et de divers anions organiques : tartrique, lactique, mandélique, malique, d'en déterminer les formules et la stabilité en solution aqueuse.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes générales d'étude.

C'est principalement par leur acidité que les complexes d'acides α -alcools et de germanium^{IV} se caractérisent en solution.

D'après nos observations, les mélanges d'oxyde germanique (1) et d'un acide α -alcool quelconque témoignent :

(1) Qui présente, en solution, les propriétés d'un acide faible.

1° d'une solubilité accrue de chacun des constituants en présence l'un de l'autre ;

2° d'un abaissement de pH remarquable.

Voici quelques exemples numériques d'abaissements de pH observés par addition de GeO_2 ($1,25 \cdot 10^{-1}$ mol au litre) à des solutions d'acides-monoalcools et d'acide-dialcool de concentration 10^{-1} M :

	$-\Delta pH$
Acide glycolique : $CH_2OH - CO_2H$	0,51
Acide lactique : $CH_3 - CHOH - CO_2H$	0,82
Acide mandélique : $C_6H_5 - CHOH - CO_2H$	0,75
Acide malique : $CO_2H - CHOH - CH_2 - CO_2H$	0,70
Acide citrique : $CO_2H - CH_2 - C(OH)(CO_2H) - CH_2 - CO_2H$	0,80
Acide tartrique : $CO_2H - CHOH - \underset{\substack{ \\ CO_2H}}{CHOH} - CO_2H$	0,89

3° d'un renforcement du pouvoir rotatoire de l'acide-alcool, lorsque celui-ci est actif sur la lumière polarisée.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter en supposant la formation de complexes organo-germaniques analogues aux complexes boriques.

Une étude systématique des modifications de propriétés physiques mentionnées permettrait de caractériser le comportement exact des diverses molécules organiques hydroxylées envers l'acide minéral.

Il était tout indiqué d'employer une méthode générale de travail telle que la méthode des variations continues, basée sur l'étude des changements de propriétés physiques des solutions par formation de complexe.

Exposée et développée par P. Job (18) cette méthode permet de connaître la composition et, le cas échéant, de mesurer la constante d'équilibre de complexes imparfaits en solution.

Les méthodes de titrage potentiométrique et conductimétrique pourront être utilisées pour fixer le nombre et la force des fonctions acides du complexe.

Dans certains cas, les constantes d'équilibre des réactions étudiées pouvaient se calculer par détermination directe des concentrations de chaque constituant. Le principe en sera exposé au cours des chapitres correspondants.

Provenance et propriétés du bioxyde de germanium utilisé.

Au cours de ce travail, l'unique composé de germanium utilisé, aussi bien pour l'étude physico-chimique des complexes en solution, que pour leur préparation à l'état cristallisé sera le bioxyde GeO_2 .

Nous avons eu entre les mains de l'oxyde de germanium provenant de trois sources différentes :

1° **L'oxyde calciné très pur**, préparé par A. Tchakirian par le procédé qu'il avait mis au point avec J. Bardet (47). C'est une poudre blanche difficilement soluble : la préparation d'une solution 0,05 M exige plus de 12 heures d'ébullition avec un réfrigérant à reflux.

Le pH d'une telle solution est environ 6,8-7.

2° **L'oxyde spectroscopiquement pur** fourni par la Société de la Vieille Montagne et préparé à partir des résidus de blende.

C'est une poudre plus facilement soluble que l'oxyde précédent : une demi-heure d'ébullition suffit pour préparer une solution 0,05 M.

3° **GeO₂ spectroscopiquement pur** provenant de la firme américaine A. D. Mackay, inc., New-York.

C'est une poudre vraisemblablement préparée par voie humide (procédé d'hydrolyse du tétrachlorure de germanium) car elle se solubilise assez facilement dans l'eau à l'ébullition : on arrive à préparer des solutions 0,1 M.

Cependant cette solubilité est anormalement élevée et indique que l'oxyde en question retient une certaine quantité d'eau. On sait en effet que l'oxyde de germanium préparé par voie humide abandonne difficilement son eau (48).

La solution de ce produit a un pH notablement plus faible que l'oxyde calciné (pH d'une solution M/20 = 3,6).

Ceci peut être dû à la présence de traces d'acide chlorhydrique, si on considère que GeO₂ est préparé par hydrolyse de GeCl₄.

Effectivement on décèle des traces d'ions Cl⁻ par action du nitrate d'argent, dans la solution germanique.

Je me suis assurée que ces traces d'impureté ne jouent aucun rôle dans la formation des complexes GeO₂-acides organiques ni ne gênent leur étude par les méthodes envisagées, en effectuant quelques essais identiques avec la solution d'oxyde calciné, et qui ont donné exactement les mêmes résultats.

Dosage de l'oxyde germanique.

1° **GeO₂ libre**. — Les solutions d'oxyde de germanium sont titrées par la soude en présence d'un excès de mannitol, avec la phénolphthaléine comme indicateur.

Dans ces conditions un atome de germanium correspond à une molécule de soude (32).

2° GeO_2 **combiné**. — Dans les complexes isolés, le germanium est dosé à l'état de bioxyde par calcination du produit. La sensibilité de la méthode est environ de 1 p. 100.

CHAPITRE II

Combinaison de l'acide tartrique et du bioxyde de germanium.

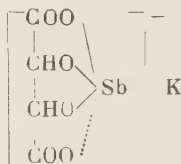
Historique. — L'acide tartrique grâce à l'action simultanée des fonctions acide et alcool, et son sel acide de potassium forment avec les oxydes minéraux des complexes qu'on désigne sous le terme général d'émétiques.

Le plus anciennement connu (1631) des dérivés métallotartriques est le tartre stibié dont la composition établie par Soubeiran (1824) correspond à la formule brute : $\text{KSbO}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6, 1/2\text{H}_2\text{O}$.

L'antimoine, qui est dissimulé à ses réactifs ordinaires peut être remplacé par l'arsenic, le bismuth. Tous ces corps appartiennent au groupe des corps appelés « émétiques vrais » par Baudran (19).

De nombreux travaux ont été effectués pour en déterminer la constitution (exposé détaillé dans un mémoire de Duquénois (4)). Dans la théorie de Jungfleisch (1878) on attribuait à l'émétique la constitution d'un éther-sel : $\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHO}(\text{SbO}) - \text{CO}_2\text{K}$. Mais l'hypothèse d'une estérification des hydroxyles alcooliques par l'acide antimonieux a été réfutée par Darmois (20) qui réussit à obtenir l'émétique par une réaction instantanée. On considère maintenant l'émétique comme un complexe d'antimoine par coordination du métal au reste tartrique.

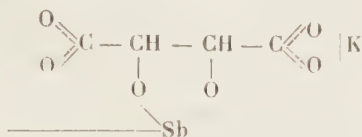
Rosenheim propose la formule :



dans laquelle l'antimoine posséderait la coordinnence quatre.

Dans une étude plus récente par les spectres d'absorption infra-rouge, Girard et Lecomte (21) concluent à la présence, dans l'émétique, d'un groupement carboxyle ionisé normal et d'un groupement carboxyle ionisé perturbé par la liaison avec l'antimoine ou le bismuth.

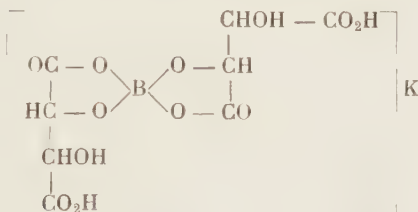
Ils écrivent la formule développée :



où la coordinence de l'antimoine n'est plus que de trois.

La structure de l'émétique prête donc encore à discussion.

Les complexes borotartriques ont fait l'objet de nombreuses études assez contradictoires. C'est ainsi que Lowry (22) a isolé un borotartrate potassique de formule brute $\text{KB}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2, \text{H}_2\text{O}$ qui dériverait de l'acide boroditartrique (BT_2), lequel se comporte comme un acide fort. Sa structure serait celle d'un « borospiranne » de Böeseken :



Mais, plus récemment (23), on a montré par méthode potentiométrique, qu'en solution il n'existait que l'ion $[\text{BO}_2, \text{TH}]^-$, ce qui confirmerait l'inexistence d'ions boroditartriques démontrée auparavant par polarimétrie (24).

La constitution des borotartrates est donc encore controversée.

La comparaison de la chimie du germanium avec celle du bore a déjà fait ressortir de nombreuses analogies (5). Il sera montré au cours de ce chapitre que l'acide germanique comme l'acide borique est complexé par l'acide tartrique, mais que le complexe formé est unique, aussi bien en solution qu'à l'état cristallisé.

Étude en solution du complexe de l'acide tartrique et du germanium tétravalent. — L'étude chimique des solutions d'oxyde de germanium et d'acide tartrique, indique la présence probable en solution d'un complexe formé entre ces deux constituants, ce que confirme l'étude physico-chimique.

L'acide tartrique cristallisé R. P. Prolabo, utilisé au cours de ce travail est l'acide naturel préparé à partir du tartre (tartrate acide de potassium) qui est contenu dans les résidus de fabrication du vin.

C'est l'isomère droit ou dextrogyre ou acide *d*-tartrique. Ses solutions titrées sont préparées par pesée du solide.

ESSAIS PRELIMINAIRES. — A. Tchakirian et P. Bévillard (25) avaient déjà signalé la dissimulation dans les solutions tartriques du germanium tétravalent vis à-vis de ses réactifs spécifiques (10).

J'ai effectué les essais suivants :

L'hématéine donne avec GeO_2 , en milieu acétique, une coloration et un précipité violets. En présence d'un excès d'acide tartrique, le même réactif ne provoque qu'une coloration rouge.

Le 3,4-dihydroxyazobenzène donne avec GeO_2 en milieu faiblement chlorhydrique, un précipité rouge foncé. En présence d'acide-alcool en excès, on n'observe qu'une coloration rouge clair

Enfin, le dihydroxy-3,4 phényl-4' azobenzène, réactif le plus sensible du germanium (permettant de déceler jusqu'à 10^{-7} g de Ge dans 1 cm^3 d'eau), a permis également de mettre en évidence une dissimulation du métal dans les solutions concentrées d'acide tartrique.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE (26). — Dans des volumes égaux d'une solution d'acide tartrique de concentration C (exprimée en masse de substance pour 100 cm^3 de solution) on introduit des quantités croissantes de GeO_2 , telles que les rapports moléculaires $\text{GeO}_2/\text{acide tartrique}$ s'échelonnent entre 0 et 1,25 (au-delà, l'oxyde se dissout difficilement). Les solutions contenues dans des flacons bouchés à l'émeri sont placées à l'étuve à 50°C , et agitées de temps en temps. Elles deviennent limpides au bout de quelques jours par dissolution totale de l'oxyde.

Le pH de ces différentes solutions est mesuré au potentio-pH-mètre Jouan, système Carpeni-Constant, muni d'une électrode de verre. On en déduit l'activité des ions H^+ dans les mélanges considérés.

On mesure également la rotation optique α , sous 2 dm d'épaisseur, des solutions ainsi préparées, pour les différentes radiations de l'arc au mercure. Les radiations utilisables en polarimétrie sont les raies violette, bleue, verte, jaune (doublet), de longueurs d'onde respectives : $4358 \text{ \AA}$, $5460 \text{ \AA}$, 5769 et $5790 \text{ \AA}$.

L'appareil utilisé pour la mesure de la rotation est le spectropolarimètre Jobin-Yvon.

La courbe de dispersion rotatoire $\alpha = f(\lambda)$ est tracée pour chaque mélange étudié (fig. 3).

Les mesures ont été effectuées pour des solutions tartriques $C = 6 \text{ p. } 100$ en grammes (ou $0,4 \text{ M}$ en molarité).

Remarque. — Si on sait que la solubilité du bioxyde de germanium dans l'eau pure est de 5 p. 1 000, on constate qu'elle est augmentée de 10 fois environ dans les solutions tartriques ($0,4 \text{ M}$), car la teneur en GeO_2 de la dernière solution est de 50 p. 1 000 en grammes/ cm^3 .

Résultats obtenus. — J'ai représenté figures 1 et 2 les variations de la rotation $\alpha_{5460 \text{ \AA}}$ et de l'activité $|\text{H}^+|$ des solutions germanitartriques, en fonction du rapport moléculaire $X = \text{Ge}/\text{acide tartrique}$.

La courbe de la figure 2 : $[H^+] = f(X)$ indique clairement (variation sensiblement linéaire de l'acidité en fonction des quantités croissantes d'oxyde, jusqu'à $X = 1$), qu'il se forme en solution, non pas le sel simple : tartrate de germanium, mais probablement un acide complexe germani-

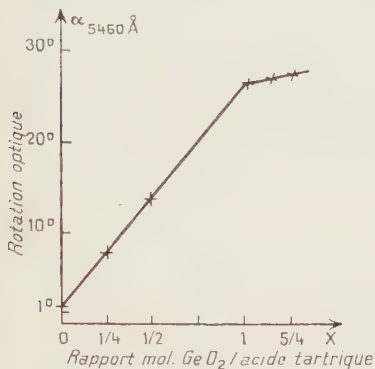


Fig. 1.

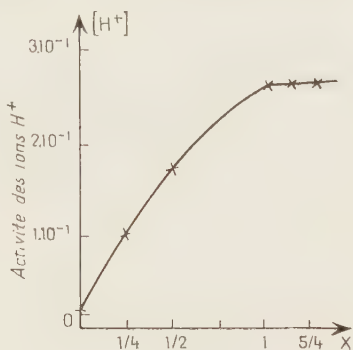


Fig. 2.

tartrique beaucoup plus fortement ionisé que les acides simples constituants.

Les courbes de la figure 1 (variation de la rotation optique α d'une solution tartrique, en fonction des quantités croissantes de corps inactif) et de la figure 2, présentent un point anguleux pour le rapport moléculaire GeO_2 /acide tartrique = 1.

Ce point correspond vraisemblablement à la formation d'un composé défini.

La courbe de dispersion rotatoire de ce mélange n'est plus modifiée par l'addition ultérieure d'acide germanique (fig. 3), ce qui est une preuve supplémentaire de l'existence d'un composé défini à dispersion caractéristique.

Emploi de l'acide tartrique racémique. — Quelques essais, effectués avec l'acide tartrique racémique, indiquent que ses solutions aqueuses subissent, en présence de GeO_2 un abaissement de pH égal à celui qu'on observe dans les solutions de l'isomère droit.

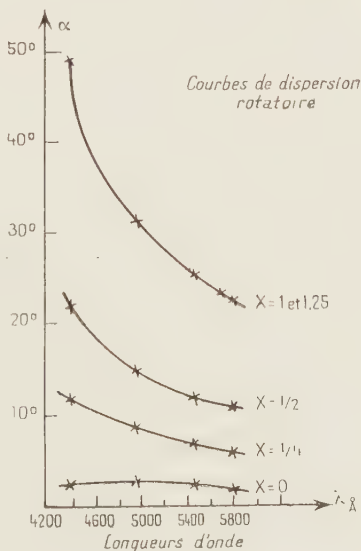


Fig. 3.

Les mélanges acide racémique-oxyde de germanium sont inactifs sur la lumière polarisée.

Nous continuerons donc à employer l'acide *d*-tartrique pour la suite de cette étude.

Détermination de la formule du complexe par la méthode des variations continues. — Pour déterminer la formule exacte du composé en solution, j'ai utilisé la méthode des variations continues appliquée à la rotation optique, à la conductibilité électrique et à l'activité des ions H^+ , des mélanges aqueux acide tartrique-oxyde de germanium ⁽¹⁾.

Cette méthode n'est valable que dans le cas où :

1° les constituants purs ont en solution des formules moléculaires bien définies ;

2° les propriétés physiques envisagées sont additives par rapport aux constituants simples.

Ici ces deux conditions sont sensiblement satisfaites.

1) Les ions germaniques ne se combinent aux ions tartriques qu'à des *pH* acides. Or de nombreux auteurs s'accordent à reconnaître que l'oxyde de germanium en solution acide est sous la forme non condensée d'acide GeO_3H_2 pratiquement non ionisé, puisque c'est un acide très faible. La forme condensée, l'acide pentagermanique $Ge_5O_{11}H_2$, n'existerait que dans un domaine de *pH* très restreint voisin de 8 (27).

L'acide GeO_3H_2 peut fort bien intervenir dans nos mélanges, sans que la forme des équations ou la nature des résultats s'en trouvent affectées, puisque sa molarité est identique à celle de GeO_2 que nous emploierons constamment dans nos relations.

En ce qui concerne le second constituant des mélanges, l'acide tartrique, il est aisé de démontrer qu'aux *pH* acides il n'est pratiquement pas ionisé. En effet, si l'on désigne l'acide-alcool tartrique :



par TH_2 (T symbolisant l'anion $CO_2 - CHOH - CHOH - CO_2^-$) on sait que sa première constante d'ionisation acide est de l'ordre de :

$$K_1 = \frac{|TH^-| \cdot |H^+|}{|TH_2|} \neq 10^{-3}.$$

A *pH* = 2 par exemple, $|H^+| = 10^{-2}$ et la valeur du rapport $\frac{|TH^-|}{|TH_2|}$ est de l'ordre du 1/10. Il est alors permis de négliger $|TH^-|$ (et a for-

(1) La méthode spectrophotométrique a été écartée, car les corps purs n'absorbent pas la lumière, jusque dans l'ultra-violet lointain, et le complexe lui-même ne se manifeste par aucune modification de l'absorption.

lioni T^{2-} devant TH_2 et considérer que l'acide-alcool est, dans nos expériences, presque entièrement sous la forme moléculaire TH_2 .

2) Il a été vérifié que la conductibilité et l'activité $[H^+]$ de l'acide-alcool, ainsi que celles de GeO_2 , décroissent à peu près linéairement en fonction de la dilution. GeO_2 très peu ionisé a une conductibilité et une acidité négligeables par rapport à celles de l'acide tartrique. Si on additionne les deux conductibilités (ou les activités $[H^+]$) mesurées séparément de façon à maintenir constante la concentration moléculaire totale, on obtient donc sensiblement une droite.

En ce qui concerne la rotation optique α , les mêmes remarques sont valables.

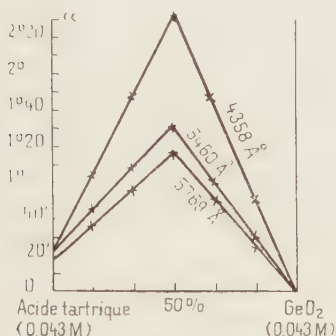


Fig. 4.

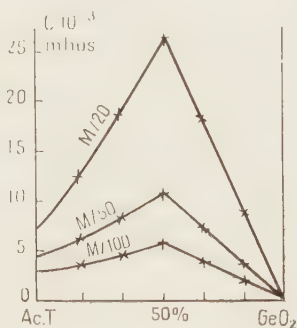


Fig. 5.

Cette propriété suit la règle d'additivité de Biot :

$$\alpha = [\alpha_1]C_1l + [\alpha_2]C_2l + \dots$$

la rotation produite par un mélange est la somme des rotations correspondant aux diverses substances actives considérées isolément, si celles-ci ne réagissent pas l'une sur l'autre.

COURBES EXPÉRIMENTALES. — Voici les résultats obtenus pour les solutions équimoléculaires d'oxyde de germanium et d'acide tartrique.

Les courbes de rotation optique α des mélanges M/10, M/20, M/25, M/50 en fonction de leur composition présentent un maximum accentué pour 50 p. 100 de chacun des constituants quelle que soit la longueur d'onde utilisée (fig. 4).

Pour une composition identique, on observe un maximum aigu de conductibilité et de l'activité des ions H^+ quelle que soit la concentration commune des deux corps purs entre 0,1 M et 0,01 M (fig. 5 et 6).

Ceci fixe la proportion même des constituants dans le complexe, qui

résulte par conséquent de la combinaison entre une molécule d'acide tartrique et une molécule de bioxyde GeO_2 :

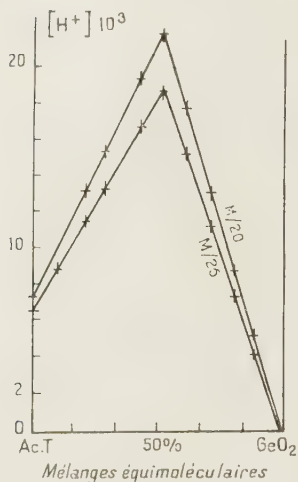
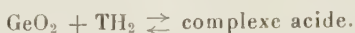


Fig. 6.



STABILITÉ DU COMPLEXE. — L'allure des courbes de variations continues pour les mélanges équimoléculaires (fig. 4, 5 et 6) laisse supposer que le complexe est très peu dissocié.

Cette hypothèse est confirmée par l'étude des mélanges non équimoléculaires.

Pour ceux-ci, dans tous les cas que nous avons envisagés, la « composition maximum », X_M correspondait sensiblement à une réaction totale de formation. Il est évident que la précision sur la détermination de X_M est insuffisante pour calculer par cette méthode la constante de dissociation du complexe germanitartrique.

CHAPITRE III

Domaine d'existence de l'ion germanitartrique et mesure de sa stabilité.

Dans la formation de complexe entre l'oxyde de germanium et l'acide tartrique $\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$, il est intéressant de déterminer quels sont les groupements fonctionnels organiques liés au germanium.

Dans ce but, j'ai étudié les modifications apportées à la courbe de titrage de l'acide-alcool par addition de GeO_2 .

Courbes potentiométriques de titrage. — Réalisées à l'aide du potentio-pH-mètre Jouan à trèfle cathodique, muni d'une électrode de verre, ces courbes sont représentées figure 7.

La courbe I traduit la neutralisation d'une solution d'acide tartrique de titre molaire (M/80) par la soude (N/10).

La courbe II traduit la neutralisation par NaOH (N/10) d'une solution de même concentration en acide tartrique, additionnée de GeO_2 (M/20).

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. - Afin que le titre en anion tartrique libre ou complexé, ne varie pas au cours du titrage, les courbes ont été établies selon le mode opératoire suivant :

Pour chaque pointé j'ai prélevé 25 cm^3 d'une solution d'acide-alcool de titre molaire (M/40), ajouté $N \text{ cm}^3$ de soude décinormale et dilué à 50 cm^3 de manière à obtenir une concentration finale en anion tartrique de (M/80).

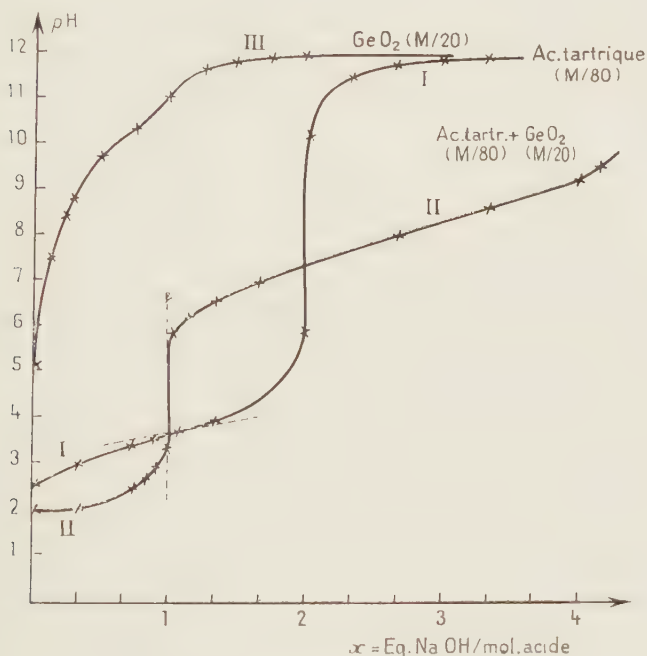


Fig. 7.

Le pH de chaque mélange ainsi préparé est porté en ordonnées et le nombre d'équivalents de soude ajouté par molécule tartrique, en abscisses (courbe I).

Pour la courbe II, j'ai opéré de la même manière avec une solution initiale (M/40) en acide tartrique et (M/10) en GeO₂. Cette solution fut préparée en faisant dissoudre la quantité calculée d'oxyde de germanium dans l'eau à l'ébullition, pour obtenir la concentration (M/10) au litre. Le titre de cette solution est vérifié par dosage volumétrique (32). Puis la masse nécessaire d'acide tartrique dextrogyre est dissoute dans cette solution de façon à obtenir une concentration de (M/40) en acide-alcool, au litre.

ETUDE DES COURBES. — L'examen des courbes expérimentales permet de constater que la présence d'oxyde de germanium dans une solution d'acide tartrique modifie entièrement la forme de sa courbe de titrage.

La première partie de la branche acide est déplacée vers les pH plus faibles, tandis que la pente de la tangente au premier point d'inflexion, correspondant à la formation du tartrate acide de sodium, passe d'une valeur approximativement égale à l'unité (courbe I), à une valeur infinie (courbe II) indice de la formation d'un sel d'acide fort. La branche alcaline subit également un décalage important dans le sens des pH acides, lorsque GeO_2 est ajouté.

Existence d'acide complexe. — Qualitativement, ces faits peuvent s'interpréter en supposant la formation de complexe entre l'acide tartrique et l'oxyde métallique.

En effet, écrivons le premier équilibre d'ionisation de l'acide-alcool :



En présence d'un cation capable de complexer l'ion tartrique acide, cet équilibre sera déplacé vers la droite, il y aura apparition de nouveaux ions H^+ et la courbe de titrage subira un décalage vers les pH acides, ce qui est constaté expérimentalement.

Comme nous l'avons préalablement montré par la méthode des variations continues, il est vraisemblable que le complexe prend naissance par combinaison entre une molécule d'acide-alcool et une molécule de GeO_2 . L'excès de GeO_2 ⁽¹⁾ ($4Ge$ pour $1TH_2$) au cours du titrage nous place dans des conditions où doit avoir lieu une formation quantitative du complexe, et la courbe II traduit la neutralisation de ce dernier par la soude.

Il est possible de déterminer au moyen de cette courbe le nombre et la force des acidités, le domaine d'existence ainsi que la formule du complexe germanitartrique.

Tout d'abord, il apparaît nettement que le complexe possède une fonction acide fort. En effet, lorsqu'on compare les courbes de titrage respectives de l'acide chlorhydrique et du complexe, établies à concentration molaire identique, celles-ci coïncident exactement dans leur branche acide (fig. 8).

Cette première constatation conduit à admettre pour le composé, identifié aux faibles pH entre une molécule d'acide tartrique et une molécule de GeO_2 , une acidité forte par atome de germanium et par radical tartrique.

Le complexe serait par conséquent totalement ionisé en ion H^+ et

⁽¹⁾ On a choisi l'excès de GeO_2 parce que c'est un acide trop faible (courbe III, fig. 7) pour influencer sur la partie acide des courbes de titrage.

anion complexe à une charge négative, le germanium tétravalent faisant partie de l'anion.

Dégradation du complexe. — Après le premier point équivalent, la courbe II de la figure 7 semble indiquer une dégradation progressive de l'ion complexe en ses composants, par action des ions OH^- .

En comparant les courbes de titrage respectives de l'acide tartrique et du complexe, on constate en effet qu'elles se coupent en un point

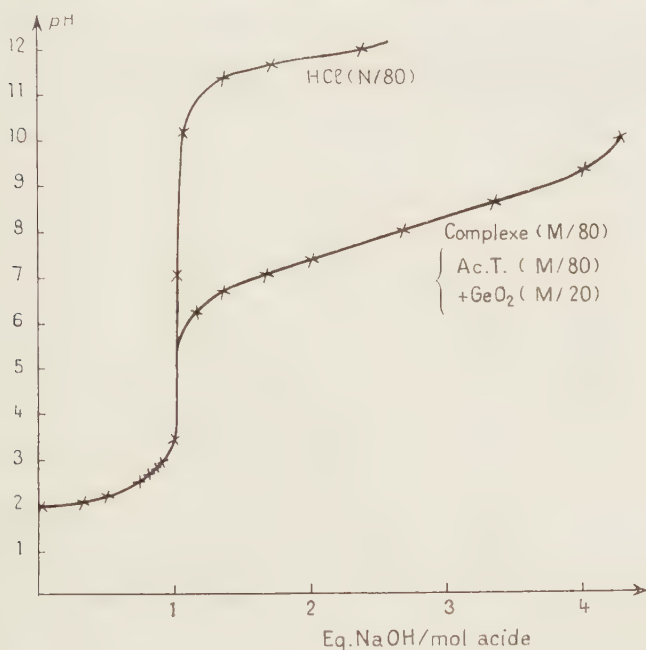
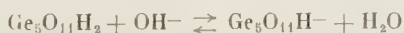


Fig. 8.

d'abscisse $x = 2$, et d'ordonnée $\text{pH} = 7,5$ correspondant à la formation du tartrate neutre de sodium. En ce point, le complexe serait donc en grande partie décomposé en tartrate neutre et acide germanique non encore neutralisé.

On observe ensuite sur la courbe de titrage du complexe une partie tamponnée de $\text{pH} 8$ à $\text{pH} 9$, caractérisant vraisemblablement la neutralisation de l'acide germanique, en excès dans la solution, et qui se trouve à ces pH sous forme condensée (3o), (3I) :



avec pK_1 compris entre 8,5 et 9, ce qui corrobore nos suppositions.

Pour contrôler l'hypothèse d'une dégradation de l'ion complexe en milieu neutre et alcalin, j'ai étudié par polarimétrie l'influence du pH sur la stabilité de l'anion Ge^{IV} -tartrique.

Etude polarimétrique de la décomposition. — La neutralisation de l'acide complexe par la soude a été suivie au polarimètre Jobin et Yvon, en mesurant la rotation optique $\alpha_{5460\text{ Å}}$ d'un mélange d'acide tartrique dextrogyre et d'oxyde de germanium en solution aqueuse, additionnée de quantités croissantes de soude.

L'essai est effectué en présence d'un excès de GeO_2 sans influence sur le pouvoir rotatoire, afin que tout l'acide-alcool soit complexé. Dans ces conditions on peut considérer la rotation optique du mélange initial

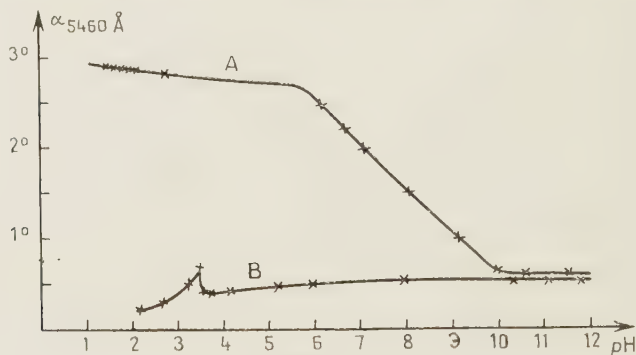


Fig. 9.

comme étant due uniquement au complexe et proportionnelle à sa concentration Z .

La variation de α avec le pH doit donc en principe (toutes choses égales d'ailleurs) représenter la variation de Z en fonction du pH .

MODE OPÉRATOIRE. — 20 cm^3 du mélange germanitartrique (M/24) en acide-alcool et (M/8) en GeO_2 ont été additionnés de quantités croissantes de soude deux fois normale, et la rotation optique α mesurée sous 2 dm d'épaisseur pour la raie verte du mercure ($\alpha = 5460\text{ Å}$). Comme la quantité de soude versée n'excède pas 1,5 à 2 cm^3 , on peut considérer la variation de volume qui en résulte comme négligeable.

On mesure également le pH de chaque mélange.

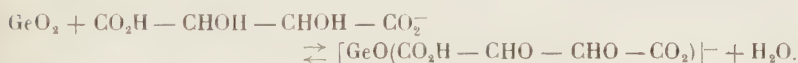
Sur la figure 9, la courbe A représente les variations de $\alpha_{5460\text{ Å}}$ du complexe en fonction du pH , assimilable à la courbe $Z = f(pH)$.

On voit que α garde une valeur sensiblement constante jusqu'à pH 5,5-6, correspondant à l'addition d'un équivalent de soude. Puis la courbe décroît régulièrement pour atteindre un palier aux environs du pH 10, qui rejoint la courbe de neutralisation polarimétrique de l'acide tartrique pur (courbe B, fig. 9).

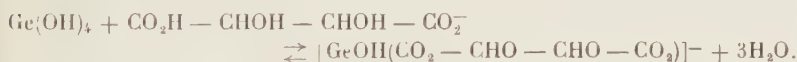
On peut en conclure à l'existence d'un anion condensé germanitartrique monovalent, stable jusqu'aux environs de pH 6, décomposé graduellement en constituants moins actifs sur la lumière polarisée, par action des ions OH^- .

A pH 10 environ, la décomposition semble totale, puisque α tend vers une valeur limite égale à la rotation du tartrate de sodium neutre.

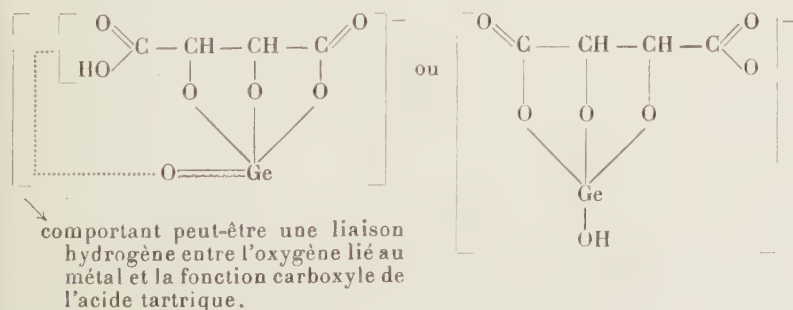
Structure de l'anion complexe. — Pour satisfaire aux conditions de valence dans la formation du composé qui vient d'être étudié, le seul mode de liaison probable entre la molécule organique et l'oxyde métallique semble être celui où le radical >Ge=O est lié par covalence à l'ion tartrique dicoordiné : $\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2^-$, selon la réaction d'équilibre :



Si l'oxyde de germanium en solution aqueuse est considéré comme de l'hydroxyde germanique $\text{Ge}(\text{OH})_4$, la réaction de formation de l'émétique de germanium devient :



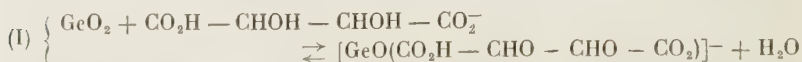
L'augmentation du pouvoir rotatoire, constatée lors de la formation du complexe, semble indiquer une structure chélatée (37). On peut attribuer à l'ion complexe l'une ou l'autre des formules suivantes, où le germanium semble être tétracoordiné :



Si l'on sait en outre que les fonctions alcools ou phénols multiples ont la propriété de complexer le germanium tétravalent (6), (10), l'une ou l'autre des structures envisagées pour le complexe Ge^{IV} -acide tartrique est plausible.

Mesure de la stabilité du complexe.

Méthode de calcul. — La stabilité de l'anion condensé formé au cours de la réaction :



n'a pu être déterminée, comme on l'a déjà vu, par la méthode des variations continues du fait que l'ion complexe est trop peu dissocié.

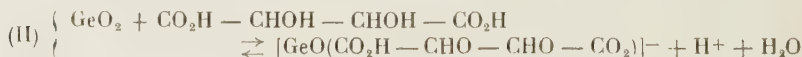
Cependant, si l'on parvient à calculer séparément la concentration de tous les termes de l'équation (I), il sera possible d'évaluer la constante de dissociation de l'anion complexe.

Nous définissons dans la zone de pH comprise entre 1,5 et 4 environ, et à force ionique μ donnée, une constante apparente :

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-)}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)}$$

où les termes entre parenthèses désignent les concentrations.

Aux pH très acides ($pH < 2$) l'ionisation de l'acide-alcool est négligeable. Il est préférable d'écrire la réaction de formation du complexe sous forme moléculaire :



avec :

$$K'_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H})}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-) \cdot (\text{H}^+)} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H})}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)^2}$$

Il apparaît immédiatement que les constantes d'équilibre apparentes K_μ et K'_μ sont reliées entre elles par l'intermédiaire de la première constante d'acidité k_1 de l'acide tartrique à la force ionique μ , au moyen de la formule :

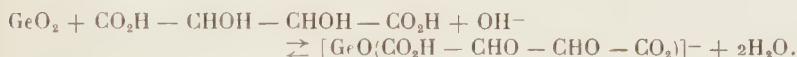
$$\frac{K_\mu}{K'_\mu} = k_1.$$

On peut montrer que la connaissance de la concentration des ions H^+ (désignée par $(\text{H}^+) =$ concentration de l'hydrogène en ion/g par litre) dans un mélange germanitartrique considéré, au cours du titrage par la soude, suffit pour calculer les concentrations de tous les autres ions ou molécules présents dans la solution.

Voici le principe du calcul.

Soit une solution contenant C molécules d'acide-alcool et C ⁽¹⁾ molécules d'oxyde de germanium au litre, à laquelle on ajoute xC molécule de soude (x représente par conséquent le nombre d'équivalents NaOH par atome de germanium).

On a, en première approximation, la réaction de neutralisation suivante :



Aux faibles pH, l'acide faible germanique n'étant pas ionisé existe à l'état libre uniquement sous forme moléculaire GeO_2 . Mais l'acide tartrique, au cours du titrage est en équilibre avec ses formes ionisées : l'ion tartrique acide et l'ion tartrique neutre.

En désignant par (GeO_2) , (TH_2) , (TH^-) , (T^{2-}) et Z les concentrations respectives en oxyde minéral libre, en particules tartriques libres et en ion complexe, les conditions expérimentales se traduisent par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} (1) \quad & C = (\text{GeO}_2) + Z, \\ (2) \quad & C = (\text{TH}_2) + (\text{TH}^-) + (\text{T}^{2-}) + Z, \\ (3) \quad & Cx + (\text{H}^+) = (\text{TH}^-) + 2(\text{T}^{2-}) + Z, \end{aligned}$$

en écrivant que les ions H^+ libérés par l'ionisation des différents acides en équilibre existent à l'état libre, ou ont été neutralisés par la soude versée jusqu'au premier point équivalent, et si on tient compte du fait que le complexe est un monoacide fort.

Deux autres relations sont fournies par les constantes d'ionisation connues de l'acide tartrique :

$$(4) \quad k_1 = \frac{(\text{TH}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TH}_2)}.$$

$$(5) \quad k_2 = \frac{(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TH}^-)}.$$

Les valeurs numériques de k_1 et k_2 ont été déterminées à force ionique constante $\mu = 1$, à laquelle sont effectuées toutes nos mesures ultérieures.

Nos valeurs $k_1 = 3,3 \cdot 10^{-3}$ et $k_2 = 2,05 \cdot 10^{-4}$ sont en parfait accord avec celles qu'avait obtenues Lourijsen-Teyssèdre (23).

Les grandeurs (C) , (x) , (k_1) , (k_2) et (H^+) étant connues, il reste à déterminer les cinq inconnues (GeO_2) , (TH^-) , (TH_2) , (T^{2-}) et Z par résolution du système à cinq équations linéaires qu'on vient de poser :

(1) J'ai dû éviter l'excès de l'un ou l'autre des constituants du mélange, afin de me placer dans les conditions les plus favorables à la détermination de K_{μ} , c'est-à-dire celles qui permettent une dissociation plus grande de l'anion complexe.

On obtient :

$$(a) \quad (\text{TH}^-) = \frac{C(1-x) - (\text{H}^+)}{\frac{k_1}{k_2} - (\text{H}^+)},$$

$$(a') \quad (\text{TH}_2) = (\text{TH}^-) \frac{(\text{H}^+)}{k_1},$$

$$(b) \quad Z = Cx + (\text{H}^+) - (\text{TH}^-) \cdot \left(1 + \frac{2k_1}{(\text{H}^+)}\right),$$

d'où :

$$(c) \quad (\text{GeO}_2) = C - Z.$$

Toutes les données existent pour le calcul de :

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2)(\text{TH}^-)}{Z} \quad \text{et} \quad K'_\mu = \frac{(\text{GeO}_2)(\text{TH})}{Z \cdot (\text{H}^+)}.$$

Partie expérimentale. — TRACÉ DES COURBES ÉLECTROMÉTRIQUES DE TITRAGE DU MÉLANGE GERMANITARTRIQUE À DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS. — En opérant à force ionique sensiblement constante, par introduction dans la solution à titrer d'un excès de sel neutre, on stabilise les coefficients d'activité des divers ions et la loi d'action de masses peut s'appliquer aux concentrations.

L'électrolyte indifférent choisi est le chlorure de sodium, de concentration au moins vingt fois plus grande que celle du réactif le plus concentré.

Le mode opératoire employé est le suivant :

On prépare, en solution dans le chlorure de sodium (1M) :

1° 100 cm³ d'un mélange équimoléculaire (M/20) en acide tartrique et oxyde de germanium, correspondant au mélange des corps réagissants, avant toute addition de base ($x = 0$).

2° 200 cm³ d'un mélange équimoléculaire (M/20) en tartrate acide de sodium et GeO₂, correspondant à l'addition d'un équivalent de soude ($x = 1$).

3° 100 cm³ d'un mélange de même concentration en tartrate neutre de sodium et GeO₂, correspondant à l'addition de deux équivalents de soude ($x = 2$).

Les solutions 1) et 2) puis 2) et 3) sont mélangées dans les rapports voulus pour réaliser les différents degrés de neutralisation x , compris entre 0 et 2, de dixième en dixième d'unité.

Pour chaque valeur de x on réalise plusieurs dilutions (M/50, M/125, M/312,5) par addition d'une solution de NaCl (1M). Grâce à cette façon d'opérer on maintient rigoureusement constante, pour chaque dilution, la concentration totale des corps réagissants, au cours du titrage.

La force ionique restée pratiquement constante est égale à $\mu = 1$.

On a pu mesurer la concentration en ions hydrogène (H^+), de chaque

mélange grâce à la courbe d'étalonnage de l'électrode de verre, qui est sensiblement une droite représentant la fonction $pH = f' - \log(H^+)$.

L'étalonnage a été effectué à force ionique $\mu = 1$, au moyen de solutions titrées d'acide chlorhydrique dans le chlorure de sodium (1M).

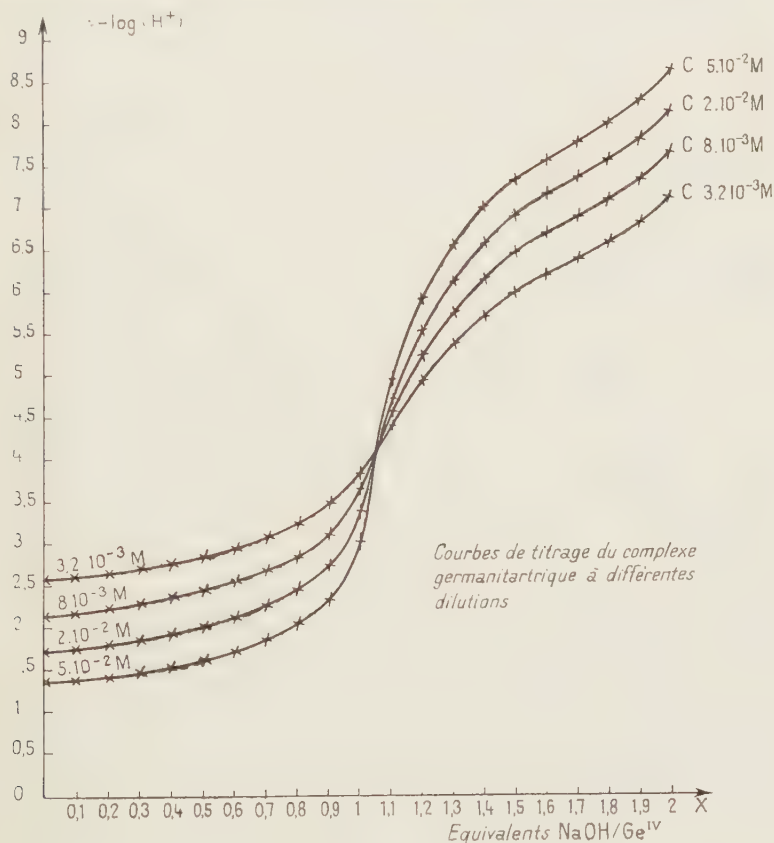


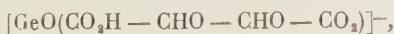
Fig. 10.

J'ai représenté figure 10 les courbes de titrage :

— $\log(H^+) = f(x)$ des solutions germanitartriques à différentes concentrations, à la température de 18° C.

Résultats tirés de l'examen des courbes figure 10. — A) MESURE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE APPARENTES K'_μ ET K''_μ A LA FORCE IONIQUE $\mu = 1$.

— La constante d'instabilité K_μ de l'ion complexe :



ainsi que la constante K'_μ ont été évaluées au moyen des courbes de la figure 10, entre $x = 0$ et $x = 0,8$.

Les résultats ont été résumés dans les tableaux I, II et III.

Erreur relative commise sur la constante d'équilibre K_μ :

$$\frac{dK_\mu}{K_\mu} \leq \frac{d(\text{GeO}_2)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} + \frac{dZ}{Z}$$

$$dZ \simeq d[Cx + (\text{H}^+)] \simeq d(\text{H}^+),$$

si on néglige l'erreur commise sur le terme (TH^-) . $\left(1 + \frac{2k_2}{(\text{H}^+)}\right)$ lui-même très petit, dans l'expression (b) donnant la valeur de Z :

$$d(\text{GeO}_2) = d(C - Z) \simeq d(\text{H}^+).$$

Dérivons logarithmiquement l'expression (a) donnant la concentration de l'ion TH^- :

$$\frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} \leq \frac{d[C(1-x) - (\text{H}^+)]}{C(1-x)(\text{H}^+)} + \frac{d\left[\frac{(\text{H}^+)}{k_1} - \frac{k_2}{(\text{H}^+)}\right]}{\frac{(\text{H}^+)}{k_1} - \frac{k_2}{(\text{H}^+)}}.$$

Cette expression se simplifie lorsque le terme $\frac{k_2}{(\text{H}^+)}$ est si petit que l'erreur commise sur lui est négligeable.

On a alors :

$$\frac{d(\text{TH}^-)}{(\text{TH}^-)} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)}.$$

L'erreur relative sur K_μ est donc le plus souvent de l'ordre de :

$$\frac{dK_\mu}{K_\mu} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{Z}$$

dont tous les termes sont calculables, et dépendent de la précision des déterminations de $p\text{H}$ qu'on évalue à 0,01 unité près.

Les erreurs principales sont :

$$\frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} \quad \text{et} \quad \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)}$$

car les termes au dénominateur sont très petits.

Il ressort de nos calculs que l'erreur relative dK_μ/K_μ , calculée pour la concentration $C = 5 \cdot 10^{-2}$ M varie suivant les valeurs de x , de 35 p. 100 (pour $x = 0,8$) à 90 p. 100 (pour $x = 0$). A concentration donnée, la précision est donc meilleure pour les valeurs élevées du degré de neutralisation.

Pour les concentrations plus faibles, l'erreur est encore plus grande :

$\frac{dK_\mu}{K_\mu}$ n'est jamais inférieure à 57 p. 100.

TABLEAU I. — $C = 5.10^{-2}$ M

x	$-\log(H^+)$	$(H^+) \times 10^2$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^3$	$(GeO_2) \times 10^2$	$Z \times 10^3$	$(K_{\mu=1}) \times 10^6$	$(K'_{\mu=1}) \times 10^3$
0	1,32	4,78	1,51	2,18	0,23	4,76	7,4	2,2
0,2	1,42	3,80	1,74	1,99	0,22	4,78	7,8	2,4
0,3	1,48	3,31	1,99	1,99	0,21	4,79	8,7	2,6
0,4	1,54	2,88	1,37	1,19	0,12	4,88	3,3	1,01
0,5	1,63	2,34	2,25	1,59	0,18	4,82	8,0	2,5
0,6	1,73	1,86	2,49	1,40	0,16	4,83	8,2	2,4
0,7	1,86	1,38	2,88	1,20	0,15	4,85	8,7	2,6
0,8	2,03	0,933	2,39	0,68	0,09	4,91	4,3	1,52

TABLEAU II. — $C = 2.10^{-2}$ M

x	$-\log(H^+)$	$(H^+) \times 10^2$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^3$	$(GeO_2) \times 10^3$	$Z \times 10^3$	$(K_{\mu=1}) \times 10^6$	$(K'_{\mu=1}) \times 10^3$
0,2	1,81	1,54	1,28	0,59	0,73	1,93	4,9	1,4
0,3	1,87	1,34	1,48	0,6	0,73	1,92	5,7	1,7
0,4	1,94	1,14	1,74	0,6	0,78	1,92	7,0	2,1
0,5	2,02	0,95	1,58	0,46	0,61	1,94	4,9	1,4
0,6	2,12	0,76	1,85	0,42	0,61	1,94	5,8	1,7

TABLEAU III. — $C = 8.10^{-3}$ M

x	$-\log(H^+)$	$(H^+) \times 10^3$	$(TH^-) \times 10^4$	$(TH_2) \times 10^4$	$(GeO_2) \times 10^3$	$Z \times 10^3$	$(K_{\mu=1}) \times 10^6$	$(K'_{\mu=1}) \times 10^3$
0,3	2,27	5,37	1,44	2,34	0,38	7,62	7,1	2,1
0,4	2,34	4,57	1,71	2,36	0,41	7,58	9,0	2,7
0,5	2,42	3,8	1,81	2,08	0,40	7,60	9,2	2,7
0,6	2,52	3,02	2,12	1,94	0,42	7,58	10	3,1

Dans les limites de l'erreur, il apparaît que les valeurs obtenues pour la constante apparente K_μ présentent une bonne concordance et donnent en moyenne, à la force ionique $\mu = 1$ et à 18°C :

$$K_\mu \simeq 7 \cdot 10^{-6} \quad \text{ou} \quad 10^{-5.2}$$

ou encore :

$$K_\mu = (7 \pm 3) \cdot 10^{-6}.$$

Erreur relative commise sur la constante apparente K'_μ

$$K'_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{TH}_2)}{Z \cdot (\text{H}^+)}$$

$$\frac{dK'_\mu}{K'_\mu} \simeq \frac{d(\text{H}^+)}{(\text{GeO}_2)} + \frac{d(\text{H}^+)}{C(1-x) - (\text{H}^+)} + \frac{d(\text{H}^+)}{Z} + \frac{3d(\text{H}^+)}{(\text{H}^+)}.$$

L'erreur relative commise sur la constante d'équilibre K'_μ est donc légèrement supérieure à celle commise sur K_μ , $\frac{d(\text{H}^+)}{Z}$ étant en général de l'ordre de 2 p. 100.

$\frac{d(\text{H}^+)}{Z}$ n'est en général que de 1 p. 100.

Les valeurs que nous avons obtenues pour K'_μ sont donc concordantes aux erreurs d'expérience près.

En résumé, l'acide tartrique donne avec l'oxyde de germanium le complexe $[\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)]\text{H}^{(1)}$ et l'on a obtenu à force ionique constante $\mu = 1$, une constante apparente :

$$K_{18^\circ} = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2\text{H} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-)}{(\text{GeO}(\text{CO}_2\text{H} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2)^-)} \simeq 7 \cdot 10^{-6}.$$

C'est un complexe beaucoup plus stable que les acides ortho-diphénol-germaniques de P. Bévillard, dont il attribuait à la constante d'équilibre :

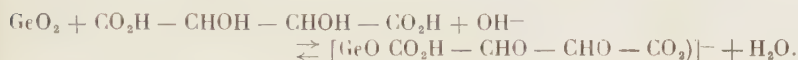
$$K = \frac{C_{\text{GeO}_2} C_p^3}{C_{\text{complexe}} C^2\text{H}^+},$$

la valeur 4.5 à 20°C (10), ou que les acides borotartriques étudiés par de nombreux chercheurs.

B) ÉTUDE DES COURBES POTENTIOMÉTRIQUES DE TITRAGE APRÈS LE POINT ÉQUIVALENT. — On observe sur les courbes de la figure 10, un premier point d'inflexion dont le pH ne varie pas par dilution (point

(1) L'hydrogène d'un des carboxyles tartriques n'est pas complexé puisque sa neutralisation n'amène aucune modification dans la stabilité du complexe.

isohydrrique), et qui pourrait correspondre en première approximation à la réaction d'équilibre :



En ce point, difficile à situer avec précision ($1,03 \leq x \leq 1,05$), des calculs effectués à l'aide des formules précédemment établies, en vue de déterminer la concentration de tous les constituants du mélange, ont donné les résultats suivants : les concentrations d'anion tartrique TH^- et d'acide TH_2 libres, en équilibre avec l'ion complexe sont très faibles. Par exemple, pour une concentration initiale : $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, on trouve au point $x = 1,04$:

$$\begin{aligned} (\text{TH}^-) &= 8 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0,016 C \\ (\text{TH}_2) &= 1,94 \cdot 10^{-8} \text{ M} = 3,9 \cdot 10^{-4} C. \end{aligned}$$

La concentration d'acide germanique libre est également petite, de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Ces chiffres prouvent que la neutralisation totale du mélange complexe n'exigerait que très peu de soude, et les $p\text{H}$ devraient croître très rapidement avec x dans la zone d'équivalence. Dans l'éventualité du seul phénomène de neutralisation d'acide fort monoacide par une base forte, la partie alcaline des courbes devrait atteindre théoriquement, pour deux équivalents de soude ajoutés, des valeurs de $p\text{H}$ variant entre 11,5 (pour la plus faible concentration $C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) et 12,7 (pour $C = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Or, entre $x = 1,5$ et $x = 2$ on observe une légère inflexion se déplaçant parallèlement à elle-même par dilution, tandis que les $p\text{H}$ restent toujours inférieurs à 8,75. Ce décalage important de $p\text{H}$, ainsi que l'aspect des courbes expérimentales ne peuvent s'expliquer que par une action des ions OH^- sur l'ion complexe.

Byé (28) et Souchay (29) ont montré que lorsque des ions ou des molécules entières en solution de dilution V s'unissent (ou se dégradent) pour donner des ions ou des molécules condensées (ou au contraire plus simples), dans un certain domaine de $p\text{H}$ la variation du $p\text{H}$ en fonction du logarithme de la dilution reste constante.

Cette constante ne dépend que des coefficients de condensation (ou de dégradation) et non du degré de neutralisation. P. Souchay (29) a déterminé la valeur de la constante dans le cas d'un système à plusieurs composants.

C'est une relation de la forme :

$$(1) \quad \frac{d p\text{H}}{d \log V} = \frac{d p\text{H}}{d(-\log C)} = \frac{\Sigma n - \Sigma n'}{P}.$$

Σn exprimant la somme des coefficients des corps réagissant avec les ions OH^- pour une condensation (ou une dégradation), $\Sigma n'$ la somme

des corps résultants et P la quantité d'ions OH^- nécessaires à une réaction totale.

On a vu précédemment que le complexe germanitartrique semblait se dégrader sous l'action des ions OH^- . Pour le vérifier de façon quan-

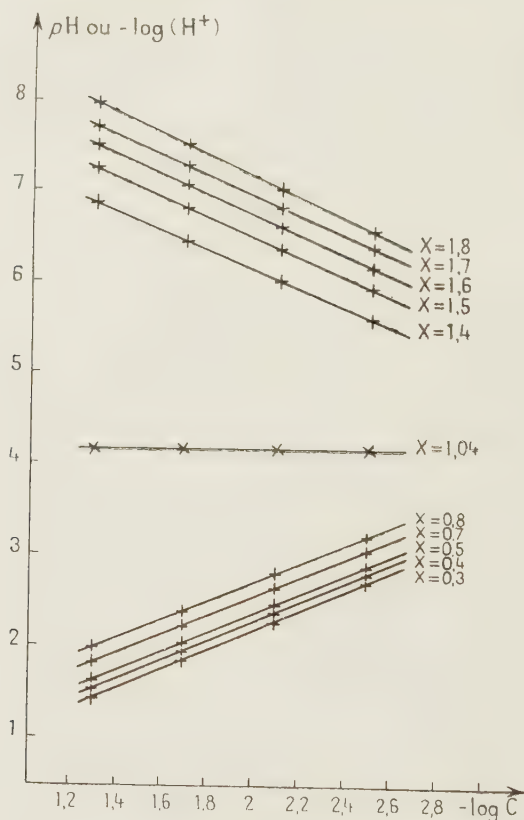


Fig. 11.

titative, j'ai tracé les courbes de dilution : $\text{pH} = f(-\log C)$ pour différentes valeurs du degré de neutralisation x de l'acide complexe (fig. 11).

On voit qu'après le point isohydrique la pente $\frac{d\text{pH}}{d(-\log C)}$ devient négative ; si on se reporte à la relation de Souchay on voit que cela équivaut à : $\Sigma n' > \Sigma n$, c'est-à-dire qu'il se produirait sous l'action des ions OH^- une augmentation du nombre de particules dans la solution. Ceci ne peut avoir lieu dans le cas présent que si le complexe se dégrade.

Une décomposition de l'ion complexe en ses deux constituants, pour un ion OH^- ajouté, se traduirait par une pente $\frac{d\text{pH}}{d(-\log C)} = -1$.

C'est sensiblement ce que donne l'expérience entre $x=1,4$ et $x=2$ (fig. 11).

Calcul de la constante de dégradation de l'ion complexe. — On peut essayer de calculer la constante de dégradation :

$$K_D = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-})}{(\text{complexe}) \cdot (\text{OH}^-)}$$

(à force ionique $\mu=1$) au moyen de deux procédés différents.

a) En déduisant K_D de la constante d'équilibre K_μ de l'ion complexe, à l'aide de la transformation suivante :

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{TH}^-)}{(\text{complexe})}$$

Multiplions numérateur et dénominateur par $(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)$:

$$K_\mu = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+) \cdot (\text{TH}^-)}{(\text{complexe}) \cdot (\text{H}^+) \cdot (\text{T}^{2-})}$$

or :

$$\frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{complexe})} = K_D \cdot K_e \quad \text{avec :} \quad K_e = (\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-)$$

et :

$$\frac{(\text{TH}^-)}{(\text{T}^{2-}) \cdot (\text{H}^+)} = \frac{1}{K_2} \quad (K_2 = 2^\circ \text{ constante d'ionisation de } \text{TH}_2)$$

Il vient donc :

$$K_\mu = \frac{K_D \cdot K_e}{K_2}$$

et :

$$K_D = \frac{K_\mu \cdot K_2}{K_e}$$

dont tous les termes sont connus :

$$K_\mu \simeq 7 \cdot 10^{-6} \text{ en moyenne, } K_2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ et } K_e = 10^{-14}$$

le calcul donne : $K_D \sim 1,4 \cdot 10^5$ à force ionique 1.

b) Il est possible de calculer K_D au moyen du pH de demi-décomposition du complexe.

Supposons que pour $x=1,5$ le complexe soit à moitié décomposé (puisque la décomposition ne commence qu'à $x=1$ et se termine à $x=2$).

Si Z est la concentration de l'ion complexe au point d'équivalence, elle n'est plus que de $\frac{Z}{2}$ pour $x = 1,5$. En ce point $(\text{GeO}_2) = (\text{T}^{2-}) = \frac{Z}{2}$.

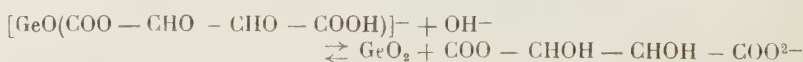
L'expression donnant la constante de dégradation est égale en ce point à :

$$K_D = \frac{Z}{2} \cdot \frac{(\text{H}^+)}{K_e}.$$

Nos calculs ont donné les résultats suivants :

C	Z (valeur moyenne)	pH ($x = 1,5$)	(H^+)	K_D
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	7,35	$4,46 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^5$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	6,94	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^5$
$8 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	6,47	$3,39 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^5$
$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	6,05	$8,91 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^5$

La concordance des valeurs obtenues pour K_D au moyen des deux procédés est très satisfaisante, et vérifie la justesse de notre hypothèse d'une dégradation du complexe en ses constituants sous l'action des ions OH^- , qu'on pourrait formuler :



avec :

$$K_D = \frac{(\text{GeO}_2) \cdot (\text{CO}_2 - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^{2-})}{(\text{GeO}(\text{CO}_2 - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{CO}_2\text{H})^-) \cdot (\text{OH}^-)} = 1,25 \cdot 10^5.$$

Préparation du complexe à l'état cristallisé. — L'acide germanitartrique en solution a été obtenu en cristaux incolores, translucides, par évaporation d'une solution contenant l'acide tartrique et l'oxyde de germanium en proportions équimoléculaires.

A notre connaissance aucun acide complexe de la classe des composés métallotartriques n'avait pu être isolé jusqu'ici.

La liqueur après réduction de volume par évaporation rapide sous vide sec est abandonnée à l'air pour une évaporation lente qui permet d'obtenir de plus gros cristaux.

Le composé étant extrêmement soluble, il ne se dépose que lorsque la solution est réduite presque à sec. A partir d'un mélange deux fois plus concentré en acide tartrique qu'en GeO_2 , on arrive à isoler (mais la cristallisation est beaucoup plus lente) un composé, dont les résultats

d'analyse et le diagramme de rayons X montrent qu'il est identique au précédent. Les cristaux recueillis sont recristallisés dans l'eau.

ANALYSE DU COMPOSÉ. — Les cristaux sont pulvérisés et séchés à poids constant à 100° C.

Le germanium est dosé sous forme de bioxyde GeO_2 .

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par les méthodes de micro-analyse organique au Laboratoire Municipal de Paris. Le composé répond à la formule globale $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)\text{GeO}_2$.

Anal. : Tr. p. 100 : C, 17,29; H, 3,06; GeO_2 , 43,7. — *Calc.* : C, 18,8; H, 3,04; GeO_2 , 44,1.

L'écart observé pour le dosage du carbone doit être attribué au pourcentage élevé du résidu d'oxyde minéral qui retient toujours un peu de carbone.

Ces cristaux constituent un composé parfaitement défini, car ni leur aspect, ni leur composition ne sont modifiés par des dissolutions et des cristallisations successives.

Propriétés du solide. — Les cristaux sont hygroscopiques, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Ils cristallisent sans eau, comme l'indiquent les résultats d'analyse, et la courbe de thermogravimétrie effectuée à la thermobalance de Chévenard.

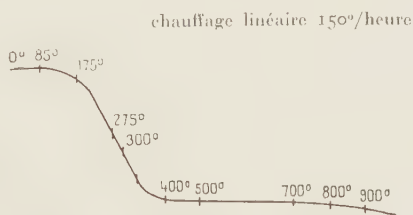


Fig. 11 bis.

Courbe de thermogravimétrie de l'acide germanitartrique.

Cette courbe indique une décomposition (qui semble commencer vers 175° C) sans perte d'eau préalable car on n'observe aucun palier correspondant.

Le diagramme de poudre Debye-Scherrer aux rayons X (rayonnement monochromatique K_α du cuivre) du composé, indique par comparaison avec les clichés correspondant aux constituants purs, l'apparition de nouvelles raies caractérisant un corps nouveau bien cristallisé (clichés 1, 2, 3, planches hors texte).

CHAPITRE IV

Complexes de l'oxyde de germanium
et de quelques acides α -monoalcools.

Introduction. — L'étude précédente a permis de prouver l'existence d'un complexe Ge^{IV} -tartrique renfermant un atome de germanium pour une molécule d'acide-alcool.

Le comportement du germanium semble ainsi le rattacher aux éléments voisins du tableau périodique (B, As, Sb, Bi).

Nous aborderons maintenant, pour compléter ce travail, la recherche de la constitution des composés susceptibles de se former entre le germanium et des α -oxyacides plus simples que l'acide tartrique, ne contenant qu'une seule fonction alcool secondaire en α d'un carboxyle, et que nous désignerons par $\text{R} - \text{CHOH} - \text{COOH}$.

Dans les travaux relatifs aux complexes métalliques d' α -mono-hydroxyacides (acides glycolique, lactique, α -hydroxybutyrique, mandélique, malique, etc...) on trouve des composés analogues aux émétiques tartriques, mais les différents auteurs s'accordent à reconnaître une différence de composition (38) et de stabilité (39), (40) entre ces deux classes de composés.

Tandis que l'émétique résulte de la combinaison d'une molécule organique et d'une molécule minérale, les complexes des acides- α -monoalcools contiennent deux molécules organiques pour une d'oxyde minéral, et ils sont beaucoup moins stables que les émétiques tartriques.

Certaines considérations m'ont guidée dans le choix des α -mono-hydroxyacides à étudier, principalement la remarque de Duquénois (39) selon laquelle l'aptitude réactionnelle des acides-alcools :



semble renforcée par l'introduction de nouveaux carboxyles ou de groupes phényles au voisinage de la fonction : $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ qui semble présider à la formation des émétiques.

J'ai choisi parmi les α -oxyacides organiques ne possédant qu'une seule fonction alcool, susceptibles de complexer le germanium, l'acide lactique : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$, l'acide mandélique ou phénylglycolique : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{COOH}$, et un diacide, l'acide malique : $\text{CO}_2\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$.

Étude physico-chimique des complexes lactique, mandélique et malique du germanium, en solution aqueuse. — PRÉLIMINAIRES. — L'acide lactique pur Prolabo, utilisé, est un liquide sirupeux de densité 1,24, incolore et inactif sur la lumière polarisée. L'acide mandélique, et l'acide malique synthétique du commerce, sont également inactifs.

Si on considère l'absorption optique, dans l'ultra-violet des solutions de ces acides-alcools, elle ne subit que de très faibles modifications en présence de GeO_2 . En outre on a constaté que les solutions d'acide mandélique évoluent avec le temps et deviennent de plus en plus absorbantes (45), par oxydation photochimique.

L'emploi des méthodes optiques pour l'identification en solution des complexes, a donc été écarté. Par contre, comme il a déjà été mentionné dans le chapitre premier, on observe en présence d'oxyde de germanium, un accroissement notable de la conductibilité électrique et de l'activité des ions H^+ dans les solutions aqueuses d'acides lactique, mandélique et malique, indice de la formation d'acides forts complexes.

Rimbach et Ley (41), Honnelaitre (42), Souchay (29) entre autres, ont mis en évidence une action analogue des acides borique et molybdique sur les propriétés physiques des mêmes acides organiques en solution aqueuse. J'ai abordé l'étude systématique de ces modifications par la méthode des variations continues, en vue d'identifier les complexes du germanium prenant naissance en solution, d'en fixer la constitution, ainsi que d'en mesurer la stabilité.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS. — La solution de GeO_2 est préparée, selon la méthode habituelle, par dissolution à l'ébullition prolongée de l'oxyde spectroscopiquement pur provenant des Etats-Unis, dans l'eau et vérification du titre par volumétrie (32).

L'acide lactique pur employé contient toujours une certaine quantité d'éther lactyl-lactique : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH}$ qui est dû à la



réaction mutuelle de deux molécules d'acide. Le rapport entre la quantité d'acide libre et celle de l'éther varie avec la concentration et la température (il y a d'autant moins d'éther que la dilution est plus grande et la température plus élevée).

Pour éliminer l'éther lactyl-lactique, j'ai employé la méthode de Blaise (43). On dissout l'acide du commerce dans son poids d'eau environ, et on fait bouillir la solution pendant 12 heures, à reflux. Au bout de ce temps, on peut considérer que tout l'éther a été éliminé.

La solution ainsi obtenue est titrée exactement par acidimétrie (44) et conservée dans un flacon bouché à l'émeri. Les solutions lactiques de concentration déterminée, employées dans la méthode des variations continues, sont préparées par dilution d'un volume calculé de cette solution initiale concentrée.

Les solutions d'acides mandélique et malique ont été préparées par dissolution dans l'eau, de la quantité exactement pesée du solide.

DÉTERMINATION DIRECTE DE LA COMPOSITION DES COMPLEXES PAR LA MÉTHODE DES VARIATIONS CONTINUES. — La méthode des variations continues est appliquée à la conductibilité électrique et à l'activité des ions H^+ dans les mélanges d'oxyde germanique et d'acide-alcool. J'ai vérifié, au préalable, que la variation de ces propriétés en fonction de la dilution, pour chacun des constituants, était sensiblement linéaire. En outre, de la même manière que pour l'acide tartrique, il a été vérifié que ce sont des propriétés sensiblement additives des constituants du mélange.

L'emploi de la méthode a donné les résultats suivants : dans un domaine de concentration compris entre (M/10) et (M/100), les courbes de conductibilité électrique ⁽¹⁾ des mélanges équimoléculaires de GeO_2 et

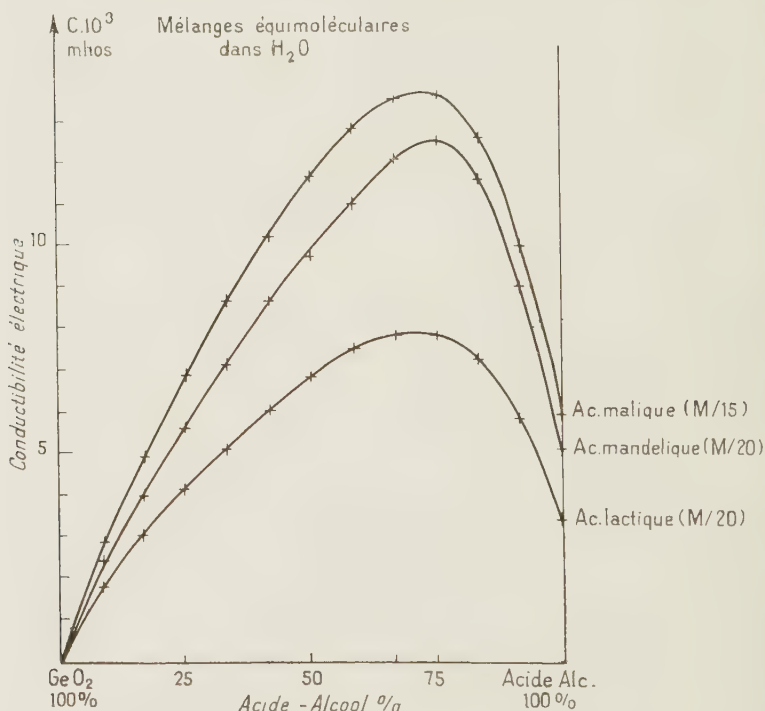


Fig. 12.

(¹) La conductimétrie faisant intervenir tous les ions présents dans la solution, il n'est pas possible d'opérer en présence d'un excès de sel étranger qui permet de maintenir la force ionique sensiblement constante. En effet, dans ce cas, les variations relatives de conductivité dues à la réaction deviendraient négligeables. Il faut donc opérer dans l'eau pure, ce qui constitue un inconvénient important de la méthode.

d'acide-alcool en fonction de leur composition (fig. 12), s'écartent notablement de la droite obtenue par additivité. De même sur les courbes de l'activité des ions H^+ , établies en fonction de la composition, à force ionique constante toutes les solutions étant préparées dans $NaCl$ 1 M), on observe un écart très net par rapport à la loi d'additivité (fig. 13).

Dans tous les cas envisagés, quelle que soit la concentration commune des deux corps purs et la propriété employée le maximum de l'écart se produit toujours pour 66 p. 100 d'acide-alcool et 33 p. 100 de GeO_2 (fig. 14).

J'ai ainsi pu montrer l'existence, en solution, d'une série de complexes formés respectivement entre l'oxyde de germanium et les acides lactique, mandélique (45) et malique, dont la composition identique pour les trois composés correspond à la combinaisons de deux molécules d'acide organique avec une molécule d'oxyde :



Mais ce résultat ne permet pas de préciser la nature du second membre de l'équation chimique ; tout au plus peut-on dire que le complexe formé est un acide plus fort que les acides simples constituants.

Nombre de fonctions acides du complexe :



J'ai pu déterminer avec certitude le nombre d'hydrogènes ionisables du type de complexe identifié entre l'oxyde de germanium et les α -mono-hydroxyacides lactique, mandélique et malique. Une série de mesures de pH est effectuée sur des solutions d'acide-alcool de titre déterminé C_A , additionnées de GeO_2 , en augmentant progressivement la proportion moléculaire $\frac{GeO_2}{\text{acide-alcool}}$. L'équilibre de formation du complexe tend vers une réaction quantitative, lorsque ce rapport croît, sans que le pH des mélanges soit sensiblement affecté par l'excès d'oxyde minéral.

La concentration (H^+) du mélange complexe est prise comme la différence entre (H^+) déduit de la lecture directe du pH de la solution et $(H^+)_{GeO_2}$ provenant de l'excès connu de GeO_2 ⁽¹⁾. La courbe du rapport $\frac{(H^+) \text{ sol. complexe}}{C_A}$ en fonction des proportions croissantes :

$\frac{GeO_2}{\text{acide-alcool}}$ doit tendre vers une valeur-limite représentant le nombre d'hydrogènes ionisables du complexe par molécule d'acide-alcool de départ.

(1) Une courbe de variation de $(H^+)_{GeO_2}$ en fonction de la concentration molaire d'oxyde a été établie au préalable dans une solution aqueuse d'acide germanique pur. C'est rigoureusement une droite.

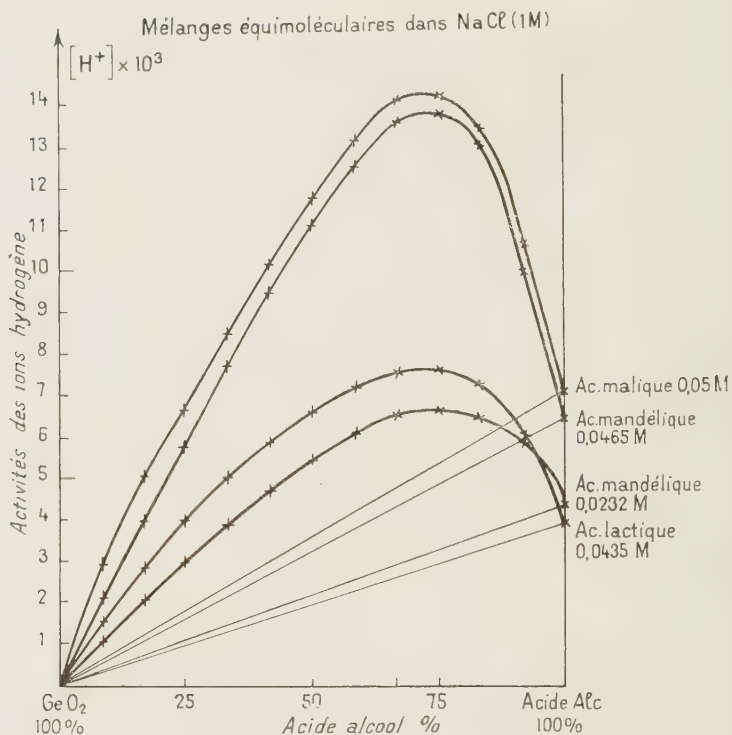


Fig. 13.

Fig. 14.

- Courbe 1 : GeO_2 -Ac. malique
 $5 \cdot 10^{-2}$ M
- Courbe 2 : GeO_2 -Ac. mandélique
 $4,65 \cdot 10^{-2}$ M
- Courbe 3 : GeO_2 -Ac. lactique
 $4,35 \cdot 10^{-2}$ M
- Courbe 4 : GeO_2 -Ac. mandélique
 $2,32 \cdot 10^{-2}$ M



Les résultats obtenus respectivement avec les acides mandélique, malique et lactique ont été groupés figure 15. On voit que le rapport $\frac{C_{H+ \text{ complexe}}}{C_A}$ tend rapidement vers la valeur $1/2$ pour les complexes mandélique et malique, tandis que pour le complexe lactique, la croissance est moins rapide. Ces faits peuvent s'interpréter en supposant

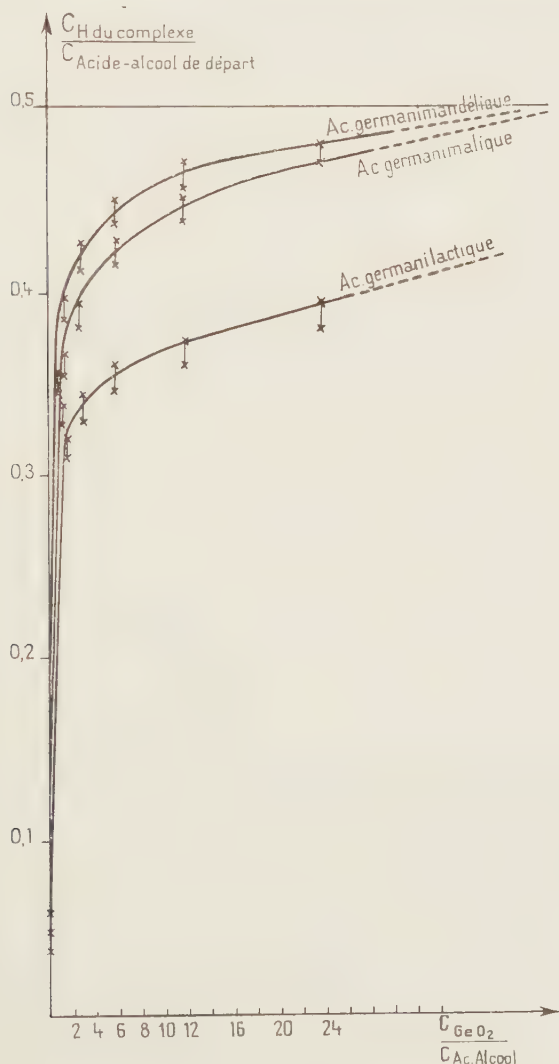


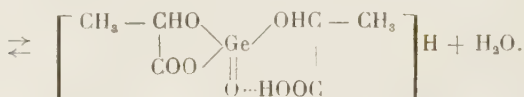
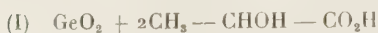
Fig. 15.

pour les trois complexes, une fonction acide fort pour deux molécules d'acide-alcool complexant, et par atome Ge^{IV} .

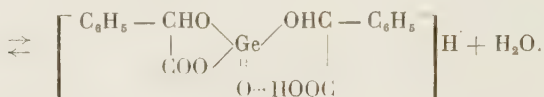
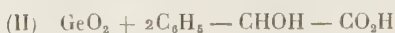
Le complexe lactique serait sensiblement moins stable que les deux autres.

MESURE DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES — En se basant sur les résultats précédemment obtenus on peut formuler les équilibres de formation de la manière suivante :

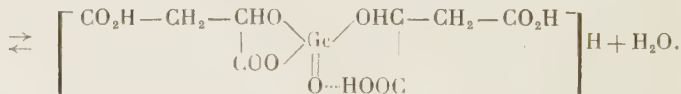
Dans l'acide lactique :



Dans l'acide mandélique :

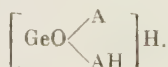


Dans l'acide malique :



Remarque. — Dans le cas de l'acide malique, le carboxyle situé en position 3 par rapport à la fonction alcool ne semble pas intervenir dans la liaison avec le métal. Seul le groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ aurait la propriété de complexer Ge^{IV} .

Désignons, pour simplifier l'écriture, la molécule complexante par AH_2 , A symbolisant le radical $\text{R} - \text{CHO} - \text{CO}_2 -$; le complexe s'écrit alors schématiquement :



Les équilibres (I), (II) et (III) sont représentés par l'équation simplifiée :



Pour évaluer la constante d'équilibre d'une telle réaction j'ai utilisé deux méthodes différentes.

a) *Méthode des variations continues.* — L'étude des solutions non équimoléculaires d'acide α -monoalcool et de germanium a été effectuée soit dans l'eau pure, soit de préférence, en présence d'un excès de sel neutre permettant de maintenir constante la force ionique des mélanges.

Désignons par Γ la concentration molaire de la solution de GeO_2 , et par $\Gamma' = p\Gamma$ celle de la solution d'acide-alcool AH_2 . Mélangeons un volume X de la seconde à un volume $(1 - X)$ de la première.

La concentration Z du complexe dans la solution est maximum pour une certaine valeur de X , qu'il s'agit de déterminer expérimentalement.

La valeur de la constante d'équilibre est donnée par la formule :

$$K = \frac{2\Gamma[X(p+2)-2]^3}{(p-1)(2-3X)^2}.$$

Les courbes de l'activité $|\text{H}^+|$ dans les solutions non équimoléculaires (en présence de NaCl concentré) ainsi que les courbes de conductibilité électrique des solutions aqueuses, en fonction de X , permettent de fixer la composition maximum et de calculer K pour les trois complexes envisagés.

TABLEAU IV

Constante d'équilibre du complexe lactique à 18° C.

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		p	Compo- sition maximum X	K	μ
	GeO_2 Γ	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ Γ'				
Conduct. dans H_2O .	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,458	0,113	0,022
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	0,375	0,22	0,042
(H^+) dans NaCl (M/2).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,483	0,22	0,528
(H^+) dans NaCl (M)	$3,96 \cdot 10^{-2}$	0,792	20	0,316	0,46	1,045
»	$4,75 \cdot 10^{-2}$	0,475	10	0,416	0,5	1,04
»	$3,17 \cdot 10^{-2}$	0,193	6,1	0,5	0,42	1,021
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,5	0,33	1,032
(H^+) dans NaCl (2M).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,533	0,8	2,048

L'expérience a donné, pour les constantes d'équilibre des trois complexes étudiés, les valeurs suivantes résumées dans les tableaux IV, V et VI.

La force ionique μ a été précisée dans chaque cas.

TABLEAU V

Constante d'équilibre du complexe mandélique à 18° C.

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		p	Compo- sition maxi- mum X	K	μ
	GeO_2 Γ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ Γ'				
Conduct. dans H_2O .	$4,75 \cdot 10^{-2}$	0,285	6	0,4	$5,13 \cdot 10^{-2}$	0,05
(H+) dans NaCl (M 2).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,247	4,95	0,45	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,54
(II+) dans NaCl (M)	10^{-2}	0,2	20	0,3	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,02
»	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,45	$8,97 \cdot 10^{-2}$	1,05
»	$4,75 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	0,2	0,75	$8,4 \cdot 10^{-2}$	1,004
»	$4,65 \cdot 10^{-2}$	0,186	4	0,5	$12,4 \cdot 10^{-2}$	1,038
»	$4,65 \cdot 10^{-2}$	0,372	8	0,383	$11,2 \cdot 10^{-2}$	1,052
(H+) dans NaCl (2M).	$5 \cdot 10^{-2}$	0,247	4,95	0,475	$16,9 \cdot 10^{-2}$	2,07

TABLEAU VI

Constante d'équilibre du complexe malique à 18° C.

Propriété des mélanges, employée	Concentrations en		p	Compo- sition maximum X	K	μ
	GeO_2 Γ	$\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$ Γ'				
(H+) dans NaCl (M)	$5 \cdot 10^{-2}$	1	20	0,275	0,25	1,050
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,1	4	0,54	0,23	1,012
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2	0,616	0,225	1,009
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	0,375	0,22	1,036
	$5 \cdot 10^{-2}$	0,25	5	0,475	0,17	1,030

Les fluctuations de K pour chaque complexe sont dues aux erreurs d'expérience, mais surtout aux variations de μ . Nous verrons que ces valeurs se placent assez bien sur une courbe : $\text{Log } K = f(\sqrt{\mu})$ tracée pour chaque complexe, au moyen d'autres valeurs de K obtenues par une seconde méthode que nous exposerons plus loin.

Evaluons l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{dK}{K} \leq 3 \left[\frac{(p+2)}{X(p+2)-2} + \frac{2}{(2-3X)} \right] dX$$

X est évalué environ à 0,01 près.

Pour les composés malique et mandélique $\frac{dK}{K}$ est de l'ordre de 22 à 30 p. 100 (valeurs de p comprises entre 10 et 4).

Pour $p = 20$ l'erreur atteint 50 p. 100, tandis que pour $p = 2$ et 0,2 elle est plus grande (65 p. 100).

Pour le composé lactique, on évalue la constante K plus élevée, avec une erreur relative légèrement inférieure, mais restant du même ordre.

A force ionique égale, les valeurs obtenues pour K , dans les trois séries de complexes, présentent une bonne concordance aux erreurs d'expérience près.

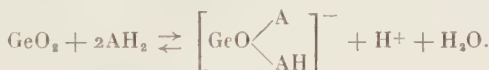
A force ionique $\mu \simeq 1$, les constantes apparentes, évaluées par la méthode des variations continues, sont en moyenne, à 18° C :

$$\begin{aligned} K_{\text{lactique}} &= 0,43 \pm 0,1 \\ K_{\text{mandélique}} &= (9,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-2} \\ K_{\text{malique}} &= 0,21 \pm 0,04. \end{aligned}$$

Ces résultats confirment la moins grande stabilité du complexe lactique entrevue par certains auteurs, et déjà mise en évidence sur les courbes de la figure 15.

b) *Seconde méthode du calcul de K* basée sur la mesure de la concentration en ions H^+ , de mélanges complexes déterminés.

Ecrivons l'équilibre de formation du complexe :



On peut poser les relations suivantes :

$$(1) \quad K = \frac{(GeO_2) (AH_2)^2}{\left(GeO \begin{smallmatrix} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{smallmatrix} \right)^2}.$$

$$(2) \quad C_{Ge \text{ total}} = (GeO_2) + \left(GeO \begin{smallmatrix} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{smallmatrix} \right).$$

$$(3) \quad C_{\text{complexant total}} = (AH_2) + (AH^-) + 2 \left(GeO \begin{smallmatrix} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{smallmatrix} \right).$$

$$(4) \quad k = \frac{(AH^-) (H^+)}{(AH_2)}.$$

$$(5) \quad (H^+) = (AH^-) + \left(GeO \begin{smallmatrix} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{smallmatrix} \right).$$

Remarque. — (A^{--}) est négligeable car l'ionisation de la fonction alcool est nulle à ces pH .

La résolution de ce système d'équations simples donne :

$$(AH_2) = \frac{C_{\text{complexant}} - 2(H^+)}{1 - \frac{k}{(H^+)}}$$

dont toutes les autres grandeurs découlent :

$$(AH^-) = (AH_2) \cdot \frac{k}{(H^+)}$$

$$\left(\text{GeO} \begin{array}{c} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{array} \right) = (H^+) - (AH^-)$$

$$(\text{GeO}_2) = C_{\text{Ge total}} - \left(\text{GeO} \begin{array}{c} \swarrow A^- \\ \searrow AH \end{array} \right)$$

ce qui permet de calculer K .

Par conséquent, une simple mesure de pH , dont on déduit (H^+) , dans une solution de concentration connue en oxyde de germanium et en acide-alcool, suffit pour calculer la constante d'équilibre du complexe.

Dans les conditions opératoires utilisées (solutions aqueuses diluées), la concentration et l'activité des ions H^+ peuvent être confondues sans grand risque d'erreur.

La force ionique μ est prise égale à (H^+) total de la solution, puisque le complexe est monovalent.

Comme on opère dans l'eau, les constantes d'ionisation respectives des acides-alcools utilisés sont :

$$k = \frac{(CH_3 - CHOH - CO_2^-) \cdot (H^+)}{(CH_3 - CHOH - CO_2H)} = 1,38 \cdot 10^{-4}$$

$$k = \frac{(C_6H_5 - CHOH - CO_2^-) \cdot (H^+)}{(C_6H_5 - CHOH - CO_2H)} = 4,29 \cdot 10^{-4}$$

$$k = \frac{(CO_2H - CH_2 - CHOH - CO^-) \cdot (H^+)}{(CO_2H - CH_2 - CHOH - CO_2H)} = 4 \cdot 10^{-4}$$

Voici les résultats obtenus avec les différents complexes.

Complexe germanilactique.

Ccomplexant total	C _{Ge} total	pH	(H ⁺) _{total}	$\frac{(H^+)_{\text{tot.}}}{-(H^+)_{\text{GeO}_2 \text{ en excès}}}$	K	μ
M/6	M/8	1,32	$4,787 \cdot 10^{-2}$	$4,741 \cdot 10^{-2}$	$18,5 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
M/16	M/8	1,68	$2,095 \cdot 10^{-2}$	$2,031 \cdot 10^{-2}$	$14,6 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$
M/96	M/8	2,34	$4,571 \cdot 10^{-3}$	$3,851 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
M/128	M/8	2,44	$3,649 \cdot 10^{-3}$	$2,929 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$
M/160	M/8	2,51	$3,117 \cdot 10^{-3}$	$2,387 \cdot 10^{-3}$	$5,77 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Complexe germanimandélique.

Ccomplexant total	CGe total	pH	(H ⁺)total	$\frac{(H^+)_{tot.}}{-(H^+)_{GeO_2 \text{ en excès}}}$	K	μ
M 6	M 8	1,23	$5,888 \cdot 10^{-2}$	$5,828 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
M/16	M 8	1,59	$2,591 \cdot 10^{-2}$	$2,531 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$
M/48	M/8	2,0	10^{-2}	$0,94 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
M 80	M 8	2,20	$6,412 \cdot 10^{-3}$	$5,712 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \cdot 10^{-2}$
M/160	M 8	2,43	$3,695 \cdot 10^{-3}$	$2,955 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \cdot 10^{-2}$

Complexe germanimalique.

Ccomplexant total	CGe total	pH	(H ⁺)total	$\frac{(H^+)_{tot.}}{-(H^+)_{GeO_2 \text{ en excès}}}$	K	μ
M/6	M/8	1,25	$5,624 \cdot 10^{-2}$	$5,582 \cdot 10^{-2}$	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
M 24	M 8	1,78	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,595 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$
M 80	M/8	2,21	$6,175 \cdot 10^{-3}$	$5,475 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$
M 160	M 8	2,44	$3,636 \cdot 10^{-3}$	$2,906 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$0,36 \cdot 10^{-2}$

La précision de ces mesures est assez bonne.

Évaluons l'erreur relative commise sur la constante d'équilibre :

$$\frac{dK}{K} \leq \frac{d(GeO_2)}{(GeO_2)} + \frac{2d(AH_2)}{(AH_2)} + \frac{2d\left(GeO \begin{smallmatrix} A^- \\ \backslash \\ AH \end{smallmatrix}\right)}{\left(GeO \begin{smallmatrix} A^- \\ \backslash \\ AH \end{smallmatrix}\right)}.$$

En définitive, en négligeant certains termes très petits, il vient :

$$\frac{dK}{K} \simeq \frac{d(H^+)}{(GeO_2)} + \frac{4d(H^+)}{(AH_2)} + \frac{2d(H^+)}{(H^+)}.$$

Suivant le pH, l'erreur est différente et d'autant plus grande que le pH est plus élevé.

Exemple. — Complexe mandélique :

$$\begin{aligned}(AH_2) &= 0,239 \cdot 10^{-2} \\ (H^+) &= 0,9 \cdot 10^{-2} \\ (GeO)_2 &= 11,5 \cdot 10^{-2}.\end{aligned}$$

Si le pH est évalué à 0,01 unité près :

$$d(H^+) = 0,21 \cdot 10^{-3}$$

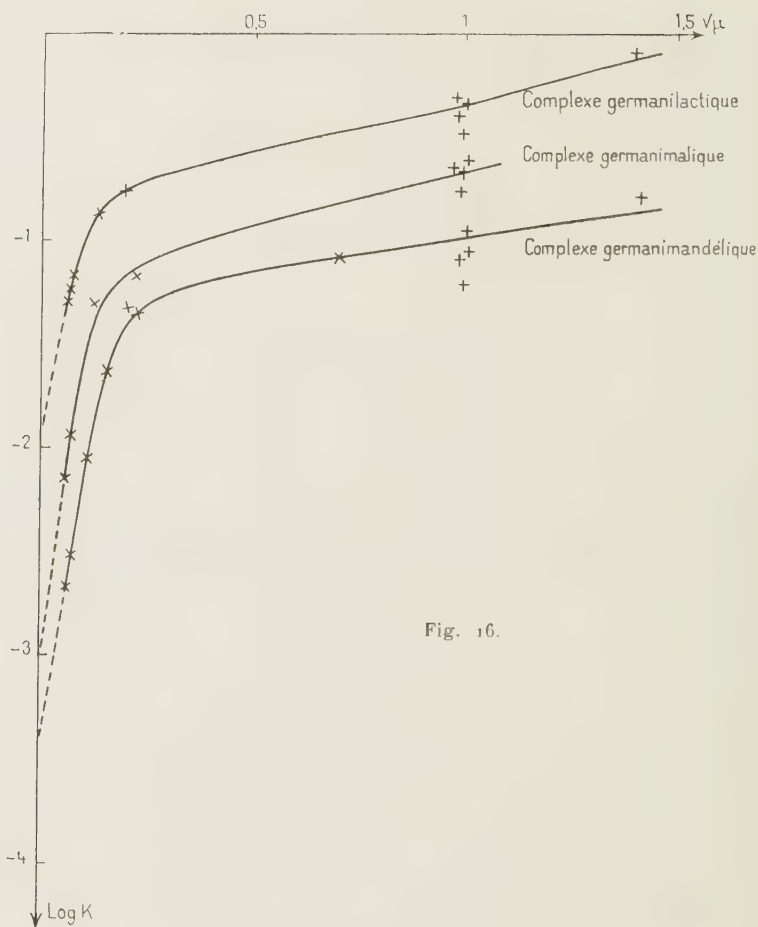


Fig. 16.

et :

$$\frac{dK}{K} \neq 40 \text{ p. } 100$$

$$K = 0,9 \cdot 10^{-2} \pm 0,36 \cdot 10^{-2}.$$

C) *Influence de la force ionique sur K.* — Les résultats obtenus par les deux méthodes précédentes permettent d'étudier l'influence de la force ionique sur la constante d'équilibre de chaque complexe.

On voit que la constante d'équilibre croît avec la force ionique, c'est-à-dire que le complexe est moins stable aux forces ioniques élevées.

On peut tracer pour chaque complexe la courbe :

$$\text{Log } K = f(\sqrt{\mu}) \text{ (fig. 16).}$$

En extrapolant à l'origine chacune des courbes obtenues, une valeur approchée de la constante réelle K_0 , à force ionique nulle, a pu être calculée.

Complexe germanilactique :

$$K_0 \simeq 10^{-1,9} = 1,02 \cdot 10^{-2}.$$

Complexe germanimalique :

$$K_0 \simeq 10^{-2,92} = 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

Complexe germanimandélique :

$$K_0 \simeq 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4}.$$

ÉTUDE CONDUCTIMÉTRIQUE. — Le titrage conductimétrique par la soude des acides complexes identifiés entre le germanium et les acides-alcools lactique, malique et mandélique, a mis en évidence une dégradation probable de l'anion complexe en ses constituants, après neutralisation de la fonction acide du complexe.

Ce phénomène est analogue à celui qui avait été observé pour le complexe germanitartrique (chap. III).

Mode opératoire. — On compare les trois courbes de titrage conductimétrique relatives :

1) au complexe en présence d'un excès de GeO_2 favorisant sa formation sans influencer sur la conductibilité dans la première partie des courbes ;

2) à l'acide-alcool pur de même concentration que dans la solution précédente ;

3) à l'oxyde de germanium également de même concentration que dans la solution complexe :

40 cm³ de solution de GeO_2 (M/8) contenant de l'acide-alcool à la concentration (M/20) sont dilués à 80 cm³ environ, et on suit à l'aide du dispositif du pont de Kohlrausch les variations de sa conductibilité électrique lorsqu'on verse goutte à goutte NaOH (N) à l'aide d'une microburette. Les variations de volume sont négligeables. 40 cm³ de solutions pures de GeO_2 (M/8), puis d'acide-alcool (M/20) sont dilués à 80 cm³ et titrés successivement de la même manière que précédemment.

Les résultats des mesures pour l'acide mandélique sont groupés sur les courbes de la figure 17.

Il apparaît nettement que le complexe, s'il était formé quantitativement, présenterait une acidité forte pour deux molécules d'acide-alcool (minimum de la courbe quantitative en pointillé : pour 0,5 équivalent de soude par molécule d'acide mandélique).

En outre, il apparaît sur ces courbes que le complexe se dégrade par action des ions OH^- , en ses constituants, puisque après le minimum

observé les trois courbes de titrage du complexe et de ses constituants coïncident exactement dans la région comprise entre 0,5 et 1 équivalent de soude ajouté. Lorsque tout l'acide mandélique provenant de la



Fig. 17.

dégradation du complexe est neutralisé, la courbe de titrage de la solution complexe rejoint celle de l'oxyde germanique pur en excès dans la solution, c'est-à-dire lorsqu'on continue d'alcaliniser après le premier équivalent de soude ajouté.

COMPOSÉS SOLIDES ISOLÉS. — Le composé mandélique identifié en solution a été isolé à l'état cristallisé. On fait dissoudre dans le moins d'eau possible GeO_2 et l'acide mandélique dans les proportions exigées par la formule (deux molécules d'acide-alcool pour une molécule d'oxyde).

On évapore sous vide sec. Bientôt des cristaux blancs se déposent sur les parois et surnagent à la surface du liquide. Les cristaux recueillis sont séchés à poids constant à 100°C .

Le germanium est dosé sous forme de bioxyde. Le rapport expérimentalement obtenu, du poids d'oxyde au poids total du produit, est

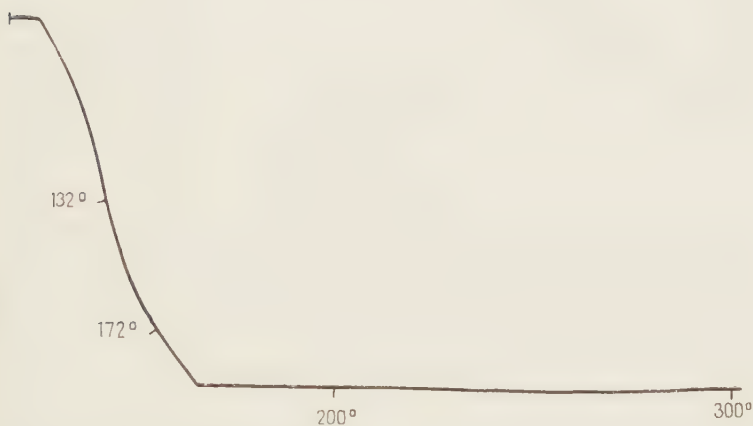


Fig. 18.

Thermogravimétrie de l'acide germanimalique.

exactement égal au rapport calculé d'après la formule du composé en solution.

$$\text{Rapport pondéral théorique : } \frac{\text{GeO}_2}{\text{composé}} = 0,267.$$

Le diagramme de poudre aux rayons X, du produit isolé présente de nouvelles raies par rapport aux diagrammes, des constituants pris séparément, et semble correspondre à un composé défini (cliché 4 hors texte).

De la même manière, le composé germanimalique a pu être obtenu à l'état cristallisé par évaporation lente d'un mélange contenant les quantités requises des constituants.

Le produit, après recristallisation dans l'eau, est séché, pulvérisé et calciné au four électrique pour doser GeO_2 . Le rapport théorique :

$\frac{\text{GeO}_2}{\text{composé anhydre}}$ étant 0,294, j'ai trouvé pour le produit isolé un rap-

port expérimental égal à 0,26. L'écart étant assez important, supposons que le composé cristallise avec des molécules d'eau.

Pour un composé cristallisant avec deux molécules d'eau le rapport théorique devient : $\frac{\text{GeO}_2}{\text{complexe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,268$, plus proche du rapport expérimental.

La courbe de décomposition thermique du composé malique ne permet pas de trancher cette question (fig. 18).

Le diagramme de poudre Debye-Scherrer aux rayons X semble correspondre à un composé bien défini différent du mélange des constituants (cliché 5 hors texte).

CHAPITRE V

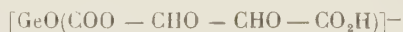
CONCLUSION

En milieu acide, l'oxyde de germanium peut donner des complexes imparfaits avec les acides α -alcools.

Pour l'acide tartrique, diacide-dialcool, l'étude a été menée par différentes méthodes : mesures de pouvoir rotatoire, d'activité $[\text{H}^+]$, de conductibilité électrique.

Toutefois le domaine d'investigation a été limité aux faibles concentrations (inférieures à 10^{-4}) à cause de la faible solubilité de l'oxyde minéral.

Les différentes méthodes (variations continues, polarimétrie, potentiométrie) et les considérations de valence s'accordent pour mettre en évidence la formation de l'anion complexe monovalent :

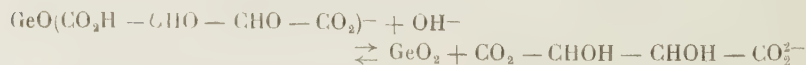


dont la stabilité est mesurée par :

$$K_{80} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COO}^-}}{C_{\text{GeO}(\text{COO} - \text{CHO} - \text{CHO} - \text{COOH})^-}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ ou } 10^{-5,2}$$

à la force ionique $\mu = 1$.

En milieu neutre et alcalin, j'ai mis en évidence une dégradation progressive de l'ion complexe en ses constituants par action des ions OH^- , suivant la réaction :



dont la constante d'équilibre a été évaluée à 10^5 .

Un composé cristallisé germanitartrique a été isolé à partir d'acide tartrique et d'oxyde de germanium.

Il s'écrit :



composition identique à celle du complexe identifié en solution.

Toutes les méthodes utilisées pour le complexe tartrique n'ont pu être employées pour l'étude des complexes lactique, mandélique et malique, en particulier la polarimétrie.

La méthode de titrage potentiométrique ne donnait aucun résultat du fait de la trop faible stabilité des acides complexes formés en solution.

Par contre la méthode des variations continues, appliquée à l'activité des ions H^+ et à la conductibilité électrique, a été utilisée avec succès, aussi bien pour établir la formule des complexes que pour évaluer leur stabilité à la température ordinaire. A force ionique $\mu = 1$, une constante apparente est ainsi déterminée pour chacun des complexes :

$$K_{\text{lactique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. lactique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,43.$$

$$K_{\text{mandélique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. mandélique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,01.$$

$$K_{\text{malique}} = \frac{C_{\text{GeO}_2} \cdot C_{\text{ac. malique}}^2}{C_{\text{complexe}} \cdot C_{\text{H}^+}} = 0,21.$$

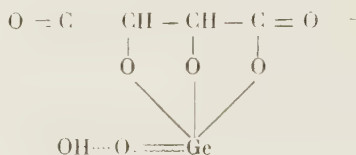
J'ai pu déterminer les constantes réelles à force ionique nulle : K_0 (lactique) = $1,02 \cdot 10^{-2}$; K_0 (mandélique) = $3,98 \cdot 10^{-4}$; K_0 (malique) = $1,2 \cdot 10^{-3}$.

Le complexe lactique est moins stable que les complexes mandélique (substitution d'un radical phényle en α du groupe : $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$) et malique (substitution d'un carboxyle en β du groupement chélatant), conformément à une règle établie par Duvernois.

Deux composés cristallisés du germanium ont été isolés à partir d'acide mandélique et d'acide malique. Ils ont la même composition que les complexes existant en solution.

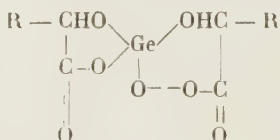
On peut essayer d'expliquer la formation de complexe en milieu acide et leur destruction en milieu alcalin. Deux groupements organiques : $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ fixent par covalence un radical minéral tel que $\text{GeO}-$, qui se lie à la fois à deux hydroxyles alcooliques et à un carboxyle, en donnant des complexes chélatés.

Dans le cas de l'acide tartrique, la chélation est plus poussée (deux anneaux sur la même chaîne carbonée).



Ce qui expliquerait la plus grande stabilité de ce complexe.

Les ions OH^- agissant sur l'anion complexe neutralisent la deuxième fonction acide du complexant avec rupture de la liaison hydrogène présumée, et les deux groupes électro-négatifs de la molécule se repoussent :



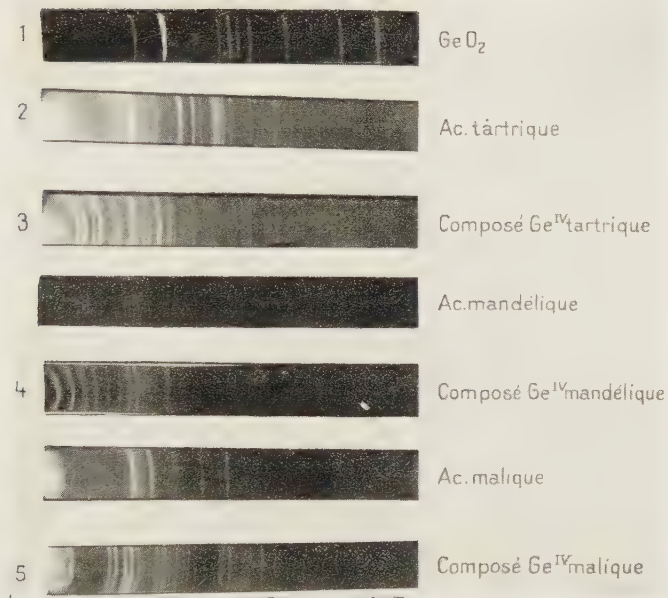
Il peut en résulter une rupture progressive du cycle par modification des forces de liaison.

L'action de l'eau sur les restes organique et germanique régénère l'anion organique $\text{R} - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-$, et GeO_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. DARMOIS. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 180.
- (2) J. BOESEKEN. — *Ber. chem. Gesells.*, 1913, **46**, 2612.
- (3) J. BOESEKEN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 1348.
- (4) P. DUQUÉNOIS. — *Thèse Paris*, 1935, p. 54.
- (5) ROSENHEIM. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1931, **200**, 173; 1932, **202**, 162.
- (6) A. TCHAKIRIAN. — *Thèse Paris*, 1939.
- (7) A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1937, **204**, 356.
- (8) T. MOELLER et NIELS C. NIELSEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **20**, 5105.
- (9) A. TCHAKIRIAN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 846.
- (10) P. BÉVILLARD. — *Thèse Paris*, 1954.
- (11) MAGNANINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1890, **20**, 428, 441, 448.
- (12) BOESEKEN. — *Rec. Trav. Chim., P.-B.*, 1915, **35**, 213; 1918, **37**, 139; 1921, **40**, 560-578; 1922, **44**, 199.
- (13) BURGESS et HUNTER. — *J. Chem. Soc., London*, 1929, **132**, 2838.
- (14) H. T. S. BRITTON et P. JACKSON. — *J. Chem. Soc., London*, 1934, **2**, 1002.
- (15) HERMANS. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **142**, 111.
- (16) FOX et GAUGE. — *J. Chem. Soc., London*, 1911, **99**, 1075.
- (17) VAN LIEMPT. — *Rec. Trav. Chim., P.-B.*, 1920, **39**, 358.
- (18) P. JOB. — *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 113.
- (19) BAUDRAN. — *Ann. Chim. Phys.*, 1900, **49**, 544.
- (20) E. DARMOIS. — *Bull. Soc. Chim., Belgique*, 1927, **36**, 67.
- (21) GIRARD et LECOMTE. — *C. R.*, 1955, **244**, 292.
- (22) LOWRY. — *J. Chem. Soc., London*, 1929, 2853.
- (23) LOURIJSEN-TEYSSÈDRE. — *Thèse Paris*, 1953.
- (24) YEU-KI-HENG. — *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 356.
- (25) A. TCHAKIRIAN et P. BÉVILLARD. — *C. R.*, 1951, **233**, 1033.
- (26) O. VARTAPETIAN et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1953, **236**, 81.
- (27) LOURIJSEN-TEYSSÈDRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1118.
- (28) J. BYÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 360.
- (29) P. SOUCHAY. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 122.
- (30) G. CARPÉNI et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1948, **226**, 725.
- (31) G. CARPÉNI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 629.
- (32) A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1928, **187**, 229.
- (33) L. MEITES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3271.
- (34) M. BOBELSKY et J. JORDAN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1824.
- (35) C. BERTIN-BATSCH. — *Thèse ing.-docteur*, Paris, 1952.
- (36) H. BABKO et T. N. RYCHKOVA. — *Zhur. Obshechi. Khim.*, 1948, **18**, 1617.
- (37) J.-P. MATHIEU. — *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire*, 1946, Gauthier-Villars, Paris, p. 211.
- (38) Y. VOLMAR et G. GOETTELMMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 514.
- (39) P. DUQUÉNOIS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1387.
- (40) Y. VOLMAR et R. BETZ. — *C. R.*, 1933, **196**, 355; **197**, 414.
- (41) RIMBACH et LEY. — *Zeits. Physik. Chem.*, 1922, **100**, 393.

- (42) A. HONNELAITRE. — *Ann. Chim.*, 1925, **3**, 5.
(43) BLAISE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1914, **45**, 662.
(44) V. GRIGNARD. — *Traité de Chimie organique*, **11**, 126.
(45) O. VARTAPETIAN. — *C. R.*, 1954, **238**, 1139.
(46) Jean LEFÈBVRE. — *Thèse Paris*, 1956.
(47) J. BARDET et A. TCHAKIRIAN. — *C. R.*, 1929, **188**, 914.
(48) DENNIS, TRESSLER et HANCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 1380.
-



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les propriétés semi-conductrices du germanium.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} juin 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH

